前　言

本书是作者在武汉大学物理系十多年来讲授原子物理学、量子力学以及高等量子力学课程的基础上，根据在物理系人才培养基地班连续四届讲授量子力学与原子物理学课程的讲稿整理写成的。现拟将本书作为量子力学与原子物理学课程的教材。开设量子力学与原子物理学课程是教学改革的一项尝试：将普通物理课程中的原子物理学与理论物理课程中的量子力学打通，合成一门课程。这样处理，显然可以减少总课时。尤其重要的是，讲述原子物理学的内容直接以量子力学为基础，比以玻尔量子论为基础要好些；讲述量子力学又大量以原子物理学的事实为例（自然，也引用了其它方面的例子），叙述得也系统些。至于分子物理学、原子核和基本粒子物理学部分拟另作专门课程来开设。

本书共分十一章。若单从原子物理学一方面来看，包括以下五部分内容：(1)重要的实验现象；(2)单电子原子（氢原子和类氢体系，也包括讨论碱金属原子）的态和玻尔-薛定谔能级；(3)电子自旋，以及单电子原子能级的精细结构和在外电、磁场中能级的再分裂；(4)多电子原子；(5)原子与光的相互作用和原子与实物粒子的碰撞问题。同样，若单从量子力学一方面来看，包括以下七部分内容：(1)实验基础；(2)基本假设、概念和理论；(3)表示方式（狄喇克符号和表象）；(4)角动量理论；(5)几种典型体系：一维体系、在中心势场中运动、在电磁场中运动以及全同粒子系；(6)几方面的近似方法；(7)两个专题：量子跃迁和散射。本书将上述两方面的内容尽力和谐地合为一体，期望能够得到一举两得的效果。

对书中的错误和不妥之处，恳请读者批评指正。感谢武汉大学教务处、物理系和出版社的支持，使本书得以出版。

张哲华　刘莲君

于武汉大学物理系 1996 年 6 月

目　　录

第一章　实验基础

本章叙述一些实验现象，主要是原子的以及与原子有关的重要实验现象，它们是量子力学与原子物理学赖以建立的实验基础。首先，第一、二、三节分别介绍物质的原子性、组成原子的一种基本粒子——电子和原子的核式结构；后面，第四、五、六节分别介绍光的波粒二象性、原子态的量子化和实物粒子的波粒二象性。波粒二象性是物质的基本特性，是原子内部运动状态量子化和原子呈现出诸多量子效应的原因，是量子力学（这里指波动力学）建立的出发点。

§1.1　物质的原子性

1.1-1　物质的原子学说的建立

物质的原子论导源于古希腊的自然哲学家。特别是德谟克利特（Democritus，公元前460—370年）等人，臆测宇宙是由无限广延的虚空和极其微小、坚硬不能穿透并且不可再分割的颗粒——“原子”组成，原子在虚空中不断地运动着，由原子组成各种不同的物质，各种物质的区别只在于原子的数目、形状、大小和位置以及排列方面的不同。“原子”一词在希腊文中即意为“不可分割”。当时，物质的这种原子观遭到亚里士多德（Aristotle，公元前384—322年）等人的非难和排斥，他强烈地坚持物质的连续性观念。原子论由于带有无神论的色彩，长期以来受到压制，被中止了很久，

直到17世纪，随着实验技术的发展，在科学实验事实的基础上才又重新被提出来。

1662年，波义耳(R. Boyle)从实验上发现了气体的P-V定律；过了100多年后，于1787年查理(J. A. C. Charles)发现了气体的V-T定律和P-T定律，1802年盖·吕萨克(J. L. Gay-Lussac)发表了他独立发现的气体的V-T定律。在化学界，1777年拉瓦西(A. L. Lavoisier)创立了燃烧论；关于化合物中各元素之间的质量关系，1799年普劳斯特(J. L. Proust)发现了定比定律，1803年道尔顿(J. Dalton)提出倍比定律，1792—1794年李黑特(J. B. Richter)发现了当量定律并在1803年由道尔顿予以完善；1808年盖·吕萨克发现气体反应体积比定律。为了解释这些实验现象和规律，在物理学和化学中分别提出了分子运动论和原子分子论。

早在1658年，伽森狄(P. Gassendi)就提出物质是由分子构成的假设，设想分子是硬粒子，能朝各个方向运动，并且由此进一步解释了物质的固、液、气三种聚集态。1666—1667年波义耳在他的《形与质的起源》一书中详尽地论述了他称之为"粒子哲学"的假说。1678年胡克(R. Hooke)提出气体系由分子组成，气体的压力是由于气体分子与容器壁相碰撞的结果。1738年伯努利(D. Bernoulli)发展了上述假说，指出分子运动量的改变产生压力，他借助于分子运动的模型，由气体分子与容器壁碰撞的概念导出了波义耳定律。1746—1748年罗蒙诺索夫(M. B. Ломоносов)继续发展了伯努利的理论，提出气体分子运动是无规则的这个重要思想，肯定了运动守恒原理在分子运动中的正确性。1798年伦福德(C. Rumford)开创了热运动论。到了19世纪，分子运动论得到飞跃的发展，特别是克劳修斯(R. Clausius，在1857年)、麦克斯韦(J. C. Maxwell，在1860年)和玻尔兹曼(L. Boltzmann，在1868年)的工作使他们成为分子运动论的主要奠基者。分子运动论在应用于讨论气体的物质性质时假设：气体由大量称之为分子的颗粒组成；这

些分子处于不停的、无规则的运动中，彼此之间作弹性碰撞，并且与气体容器壁作弹性碰撞；这些分子是完全相同的，分子的尺寸与分子之间的距离相比小得多；气体的温度正比于分子的平均动能。分子运动论满意地解释了气体定律。

同一时期，1808 年道尔顿提出化学中的原子假说：一切物质都是由大量分立的原子组成的，原子不能再分；种类相同的原子其质量、形状和性质等都相同，种类不同的原子其质量、形状和性质不同；每一种物质都由它自己的原子组成，元素由“简单原子”组成，化合物由“复杂原子”组成，“复杂原子”由为数不多的“简单原子”组成。应用原子假说，可以解释定比定律、倍比定律等，并且引入原子量的概念。1811 年阿伏伽德罗(A. Avogadro)引入分子的概念，首次明确地区分了原子和分子，指出原子是元素的最小颗粒，而分子是由几个原子结合在一起组成的单质或化合物的最小颗粒，即物质能够独立存在并不改变性质的最小颗粒。这样，原子假说就发展成为原子分子论。阿伏伽德罗并且指出，只要假设相同体积的任何气体在相同温度和相同压强下含有相同的分子数，则气体反应体积比定律就一定成立。这个假设后被称为阿伏伽德罗定律。

分子运动论和化学中原子分子论的成功，证实了物质的原子性，实物物体不论气态、液态还是固态都是由大量的原子或分子组成的，物质的组成是不连续的。

1.1-2 原子的质量与大小

根据化学的定律并且利用化学的方法，可以确立每种元素一个原子的相对质量，称为元素的原子量。最初，按照道尔顿建议的标度，定氢的原子量为 1；后来，代之以定氧的原子量为 16；现今，按 1961 年国际会议的确定，将碳在自然界中最丰富的一种同位素的原子量定为 12，则氢的原子量取为 1.008，氧的原子量取为 15.999。由此，可以确立各种单质或化合物一个分子的相对质量，

称为单质或化合物的分子量。从而可以对一个系统的物质的量作出定义。若某种物质的原子量(分子量)为 A,则质量为 A 克的这种物质的量称为 1 摩尔。1 摩尔的任何一种物质中的原子(分子)数是一个普适常数,称为阿伏伽德罗常数。1865 年洛喜密特(J. Loschmidt)首次准确地估算出它的数量级大小。现今,公认的阿伏伽德罗常数近似为

$$N_0 \simeq 6.022\times10^{23}\text{摩尔}^{-1} \tag{1.1-1}$$

原子量为 A 的 1 摩尔的元素,质量为 A 克,含有 N_0 个原子,因此元素的一个原子的质量为

$$m_A=\frac{A\text{ 克}}{N_0}=\frac{A\times10^{-3}}{6.022\times10^{23}}\text{千克}=A\times1.661\times10^{-27}\text{千克} \tag{1.1-2}$$

一个原子的大小可作如下估计。设一种固体元素(如金属)的原子是球形的,半径为 r 米,它们互相接触,整齐地排列成一个边长为 1 米的立方体,则每边上排有 $\frac{1}{2r}$ 个原子,整个立方体有 $\frac{1}{8r^3}$ 个原子;另一方面,若这种元素的原子量为 A,密度为 ρ 千克/米^3,那么 1 米^3 体积中有 $\frac{N_0}{A\times10^{-3}/\rho}$ 个原子。故

$$\frac{1}{8r^3}=\frac{N_0}{A\times10^{-3}/\rho}$$

于是得出

$$r=\frac{1}{20}\left(\frac{A}{N_0\rho}\right)^{1/3}\text{米} \tag{1.1-3}$$

例如,金属锂的原子量 $A=7$,密度 $\rho=0.53\times10^3$ 千克/米^3,算得 $r=1.40\times10^{-10}$ 米;铅的 $A=207$,$\rho=11.34\times10^3$ 千克/米^3,则 $r=1.56\times10^{-10}$ 米。一般地说,原子半径的数量级为 10^{-10} 米。

1.1-3 布朗运动与佩林实验

分子运动论一直到本世纪初还在一些全新的物理领域中得到应用并获得重要成果。具有特别重大历史意义的课题有黑体辐射、

布朗运动和金属电子论等。这里只论及布朗运动。1827 年布朗(R. Brown)发现，悬浮在液体中的微小颗粒总是不停地作微小的无规则运动，被称为布朗运动。起初人们不了解引起这种运动的原因，直到 1877 年德耳索(J. Delsaulx)、1879 年拉姆塞(W. Ramsay)以及 1888 年古依(L. G. Gouy)等人才逐渐正确地指出，这是由于悬浮颗粒受到周围的液体分子不断的随机撞击引起的。1905 年爱因斯坦(A. Einstein)首先对布朗运动提出了完整的理论。他从分子运动论出发，认为液体中悬浮颗粒虽然相互碰撞的机会非常小，但是由于不断地受到周围液体分子的随机碰撞，可以将悬浮颗粒视为巨分子，将它们当作是理想气体分子的模型；他推导出一个半径为 a 的颗粒球体在粘滞系数为 η 的液体中作布朗运动，平衡态下在水平 x 方向，在一定的时间间隔 τ 内，位移的平方平均值为

$$\overline{(\Delta x)^2}=2\,\frac{kT}{6\pi\eta a}\tau=\frac{RT}{3\pi\eta a N_0}\tau \qquad (1.1\text{-}4)$$

式中 T 是绝对温度，k 是玻尔兹曼常数，R 是气体常数，N_0 是阿伏伽德罗常数。爱因斯坦的理论不仅完全解释了布朗运动，而且提供出一种测定阿伏伽德罗常数的方法。1908 年佩林(J. B. Perrin)用实验证实了布朗运动的爱因斯坦理论结果式(1.1-4)，并且由测定 $\overline{(\Delta x)^2}$ 与 τ 成正比的比例系数，求出阿伏伽德罗常数 N_0 为(5.5～7.2)×10^{23}摩尔$^{-1}$，它非常接近现代公认的值式(1.1-1)。佩林通过实验还证实，悬浮颗粒在平衡态下，在竖直方向上单位体积内分布的颗粒数确是随高度的增加而指数地减少，其分布规律与重力场中气体分子数密度按高度的玻尔兹曼分布律一致。设 z 轴沿竖直方向向上，则液体中悬浮颗粒数的密度分布可表示为

$$n(z)=n_0 e^{-mg'z/kT}=n_0 e^{-mg'zN_0/RT} \qquad (1.1\text{-}5)$$

式中 m 为一个颗粒的质量，$g'=g(1-\frac{\rho_0}{\rho})$，$\rho_0$ 和 ρ 分别是液体和颗粒的密度。由测定悬浮颗粒数密度按高度的分布和测量一个颗粒的质量等有关量，可求出阿伏伽德罗常数 N_0 为(6.5～7.2)×10^{23}摩尔$^{-1}$。佩林首次通过实验，从对布朗颗粒这样的宏观物体

的直接测量中，得到微观世界中分子的定量知识——阿伏伽德罗常数，这是一项杰出的成就。佩林实验的成功，使人们不可能怀疑应用分子运动论解释布朗运动的正确性，它为原子、分子的真实存在提供了直接的证据，宣告了物质的原子学说的胜利。以奥斯特瓦尔德(W. Ostwald)为代表的"唯能论"学派曾经一直反对物质的原子学说，反对分子运动论，但是在这个实验事实面前也不能不承认"原子学说的物质理论是有实验确证的"。自 1908 年以后，物理学界就几乎没有人还不相信原子、分子的真实性了。

现今的科学技术已经使人们能够直接观察到固体中原子的排列情况，甚至直接看到单个的原子。例如，读者可以查阅在 Physica ScriptaT22，102(1988)上刊登的由德米特(H. Dehmelt)发表的一张囚禁于离子阱中的单个 Ba^+ 离子照片。Ba^+ 离子受到电场作用，可以约束在阱内若干小时；经激光冷却后，定域在小于 1μm 的范围内。Ba^+ 离子由激光激励而发出荧光，因而用肉眼可以观察，也易于摄照(这里由于印刷方面的原因，未能刊出这张照片。)。

§1.2 电　子

电子是原子的组成单元之一。本节介绍发现电子的几个重要的实验事实。

1.2-1 法拉第电解定律与电荷量的基本单元

1800 年尼科尔森(W. Nicholson)和卡莱尔(A. Carlisle)发现电解现象。1833 年法拉第(M. Faraday)建立了电解定律，其表示式为

$$M=\frac{Q}{F}\frac{A}{v} \tag{1.2-1}$$

式中：M 为在一定时间内在一个电极上析出物质的质量，它正比于 Q——在这段时间内通过溶液的电量，又正比于 $\frac{A}{v}$——析出物

质的化学当量（A 和 v 分别是该析出物质的克原子量和原子价）；$\frac{1}{F}$是比例系数，F 是一个普适常量，称为法拉第常数，其值近似为

$$F=96484.6\text{ 库仑}\cdot\text{摩尔}^{-1} \tag{1.2-2}$$

法拉第在 1834 年还创造出关于电解的若干术语，如电极、电解质及离子等。不过，他所说的"离子"指的是由电解而析出的物质。直到 1876—1877 年间柯尔劳施（F. W. Kohlrausch）才引入现今使用的离子概念——带有电荷的原子或原子团。

法拉第电解定律启发了一些物理学家从中形成电荷的原子性观念。首先，定律暗示出通过溶液的电量是由析出物质的原子荷载的；再联想到阿伏伽德罗常数 N_0，假定一个 v 价的原子荷载电量 q，那么析出1摩尔由这种原子组成的物质时通过溶液的电量应为

$$Q=N_0q$$

应用(1.2-1)式，有

$$q=\frac{F}{N_0}v \tag{1.2-3}$$

由此显示出电荷量存在一个基本单元，它由两个普适常数结合起来表述，即

$$e=\frac{F}{N_0}=1.602\times10^{-19}\text{库仑} \tag{1.2-4}$$

而一个 v 价的析出物质的原子所载电荷量是 e 的整数倍（v 倍）。1874 年斯通尼（G. J. Stoney）提出，应将电解中一个氢原子所带的电荷量[如式(1.2-4)所示]作为一个"基本电荷"，1891 年他又引入"电子"一词来谓称这个基本电荷量。

现今，"电子"一词则是意指携带基本单元负电荷的一种基本粒子。

1.2-2 汤姆逊从阴极射线实验发现电子并测定电子荷质比

电子是在 1897 年由 J. J. 汤姆逊(J. J. Thomson)从阴极射线的实验研究中首先确认其存在的。早在 1858 年普吕克尔(J. Plücker)就在低压气体放电管中发现了阴极射线。在一根玻璃管中封入一对电极，将管内气体抽出，使气压降到 10mmHg(1mmHg = 133.3Pa)以下，并且在两极之间加上几千伏的直流电压，管中就会呈现出稳定的辉光放电。若继续降低管内气压至 $10^{-2}\sim10^{-3}$ mmHg，则管内法拉第暗区会扩大到几乎充满全管，但在这种情形下与两电极相连接的电路上的电流计仍有读数，表明管内仍有电流通过，并且可以观察到在管内对着阴极的管壁上产生绿色荧光，将磁铁靠近玻璃管还可以使荧光斑的位置和形状改变。后来，1869 年希托夫(J. W. Hittorf)和 1876 年哥尔德斯坦(E. Goldstein)实验确认这是从阴极发出的射线撞击玻璃管壁而发出荧光的。1876 年哥尔德斯坦将这种射线命名为阴极射线。此后，关于阴极射线的本性，逐渐形成两个学派并持完全不同的看法，是电磁波还是粒子流的争论持续了约二十年，促使人们再进行意义重大的新实验。直到 J. J. 汤姆逊的实验研究发现电子，确认阴极射线是电子流，这场争论才告结束。

汤姆逊首先使用旋转镜法测量阴极射线在低压气体中的传播速率，得到的值为 1.9×10^{5} 米/秒，远小于光速，因此他认为将阴极射线视作电磁波是不对的。接着，测定阴极射线所带电荷的性质。他将静电计的接收器(法拉第圆筒)安置在玻璃管内的侧面，如图 1.2-1 所示。发现当射线不偏转时没有电荷进入接收器，若用磁铁使射线偏转，当磁场的强度达到某个值时，射线偏转而射入到接收器内，接收器收到的电荷量就猛增。这说明，电荷确实来自阴极射线。并且，检测结果证实法拉第圆筒内收到的是负电荷。然后，他又成功地进行了在提高了真空度的放电管内利用静电场使阴极

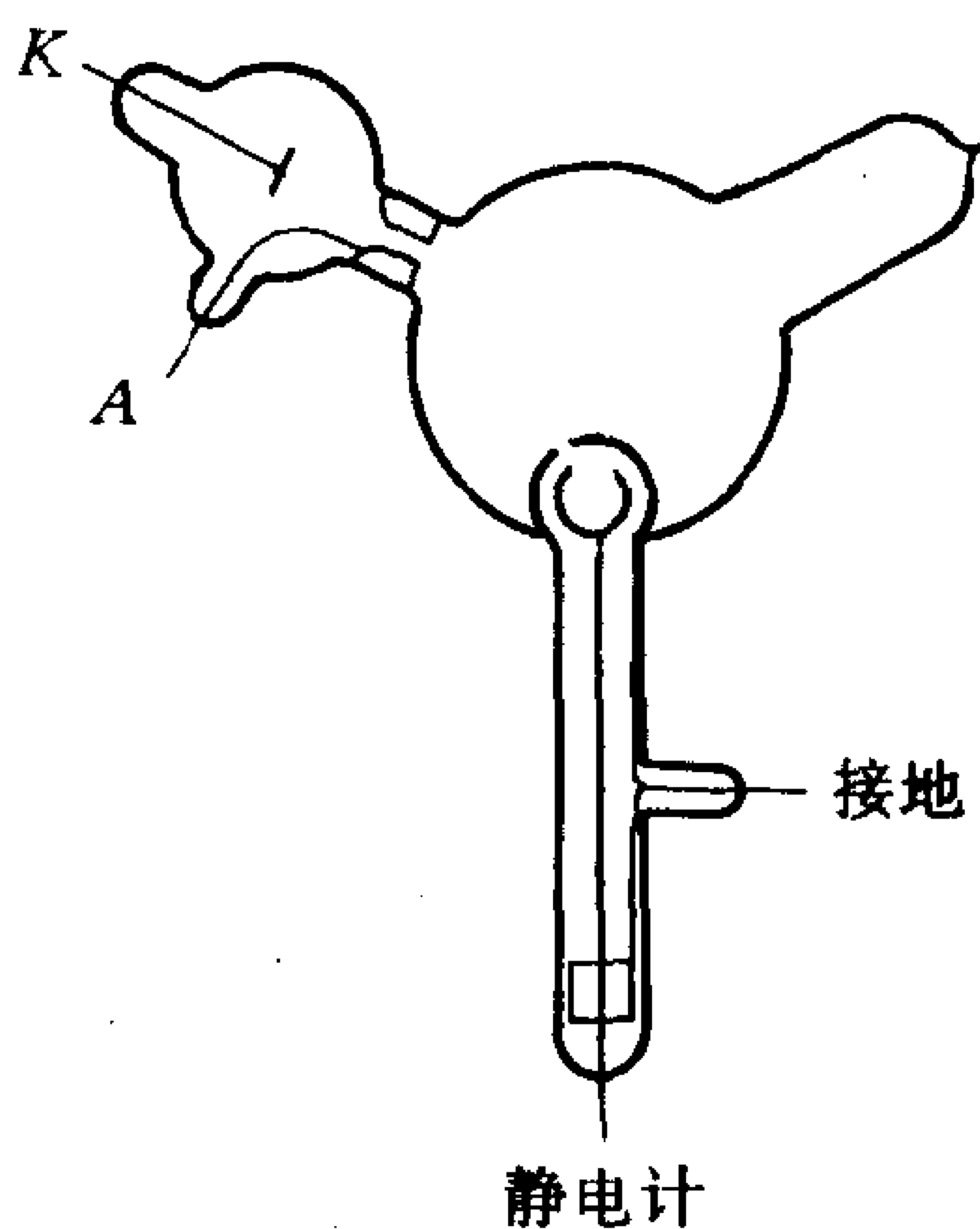


图 1.2-1 J.J.汤姆逊的阴极射线管实验装置，用于磁场使阴极射线偏转的实验

射线偏转的实验。这样，实验无可辩驳地证明了阴极射线与带负电荷的粒子流在磁场作用和电场作用下的行径是相同的，由此汤姆逊断定阴极射线是从阴极射出的带负电荷的实物粒子流。

为了探明这种粒子的性质，汤姆逊采用两种独立的实验方法来测定粒子所带负电荷的量值与粒子的质量之比(称为荷质比)。一种是应用热学的方法，测得这种粒子的荷质比为$(1.7\sim2.5)\times10^{11}$库仑/千克。另一种是电场-磁场偏转法，实验装置如图 1.2-2 所示。

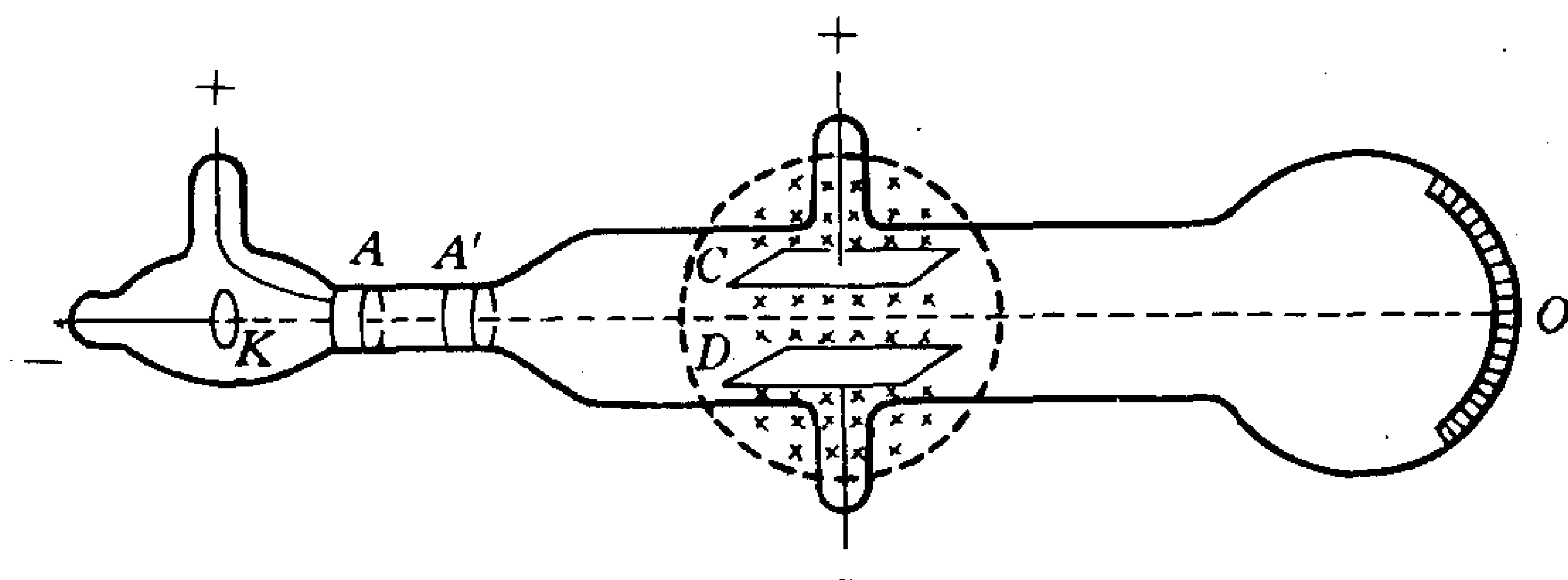


图 1.2-2 J.J.汤姆逊的阴极射线管，用于电场-磁场偏转法测定阴极射线粒子荷质比

玻璃管内的真空度达 10^{-3}mmHg 或更高。阳极 A 和第二个金属塞 A' 均接地，其中央各有一条狭缝。在阳极 A 和阴极 K 之间维

持数千伏的电压，使阴极 K 发出阴极射线。在穿过 A 和 A' 的中央狭缝后，成为很窄的一束。倘若没有玻璃管中部的装置，窄细的粒子束流因惯性就直接射到玻璃管另一端的中央，在管壁产生一条光斑。玻璃管中部的 C 和 D 是平行板电容器的两块极板，在其之间可以产生竖直方向的静电场。在玻璃管的中部区域，还可由管外的磁铁产生方向垂直于纸面的恒定均匀磁场。如果只有方向向下的电场，粒子束流将向上偏转；如果只有磁场，取其方向是垂直于纸面向内，粒子束流将向下偏转。若同时施加上电场和磁场，并且适当地调节电场 $\boldsymbol{E}$ 和磁场 $\boldsymbol{B}$ 的强度，可使它们作用在进入场区的粒子上的合力为零，即

$$eE-evB=0 \tag{1.2-5}$$

式中 e 表示阴极射线粒子所带负电荷的量值。这时，粒子束流无偏转地仍射到管端的中央 O 点。于是，按上式可知粒子流的速率 v，即

$$v=\frac{E}{B} \tag{1.2-6}$$

然后，撤去电场而保持磁场不变，则粒子在磁场区内沿圆弧运动，测出圆弧的半径 R。由

$$\frac{mv^2}{R}=evB \tag{1.2-7}$$

有

$$\frac{e}{m}=\frac{v}{RB}$$

代入式(1.2-6)，就得到粒子的荷质比的表示式

$$\frac{e}{m}=\frac{E}{RB^2} \tag{1.2-8}$$

汤姆逊用这种方法测得阴极射线粒子的荷质比为(0.7～0.9)×10^{11}库仑/千克。现今，公认的电子荷质比近似为

$$\frac{e}{m}=1.759\times10^{11}\text{库仑/千克} \tag{1.2-9}$$

汤姆逊将所测到的阴极射线粒子的荷质比与当时已知是最轻的正离子——氢的正离子的荷质比作比较，后者可由电解实验得出，它为

$$\frac{Q}{M}=\frac{vF}{A}=9.57\times10^{7}\text{库仑/千克} \qquad (1.2\text{-}10)$$

发现前者是后者的千倍以上。

这时，汤姆逊又注意到勒纳德(P. Lenard)在1893年所做的实验：勒纳德将一小块厚度为2.65×10^{-6}米的铝箔嵌装在阴极射线管的正对阴极处构成一个窗口，发现阴极射线可以穿过窗口射到管外的空气中，并且穿透空气使几厘米远处的荧光屏发出荧光。显然原子、分子束流是不可能穿透这块铝箔的(因为这样厚的铝箔是由上万层原子叠排而成的)，并且气体分子在常温常压下的平均自由程也远小于几厘米。由此，汤姆逊假定，阴极射线粒子所带的电荷与氢正离子的电荷量相等而符号相反，而阴极射线粒子的质量约为氢原子的千分之一。汤姆逊在1897年公布了他这个研究结果。后来，人们逐渐承认了这个结果，并称阴极射线粒子为电子。由于先前人们对阴极射线的大量研究已经表明，阴极射线的性质与阴极的材料无关，也与放电管内气体的种类无关，从而可以断定，电子是所有物质原子共有的组成部分。

1.2-3 密立根油滴实验测定电子的电荷量

J. J. 汤姆逊通过对阴极射线的实验研究，断定在物质内部有质量比原子、分子小得多并且携带基本电荷量的负电荷的粒子——电子存在。但是，更直接的证据是要直接测出电子的电荷量或者电子的质量(而不仅是电子的荷质比)。

汤姆逊选择测定电子的电荷量。他和他的学生汤森(J. S. E. Townsend)先是成功地测量了气体单个离子所带的电荷量，接着(由于当时测量阴极射线粒子的电荷量太困难)又测量了光电效应放出的带电粒子的荷质比(同阴极射线粒子的相一致)和它的电荷

量(同氢正离子的是同一个数量级)。实验结果肯定了一个电子所带电荷的大小就是一个基本单元电荷量。汤姆逊于 1899 年在一次讲演中报告了这一结果，并且首次明确地阐述"发现了电子"。

于是，问题归结为要精确地测定电荷基本单元的量值。汤姆逊和汤森的测定工作由于包含着理论上的不确定性和实验上的不准确性，结果不甚令人满意。若是应用法拉第电解定律由式(1.2-4)来计算，所得结果只是巨大数目的离子所带电荷量的平均值。密立根(R. A. Millikan)在 1906—1917 年间通过油滴实验，首次精确地测定了电荷基本单元的量值。实验装置如图 1.2-3 所示。

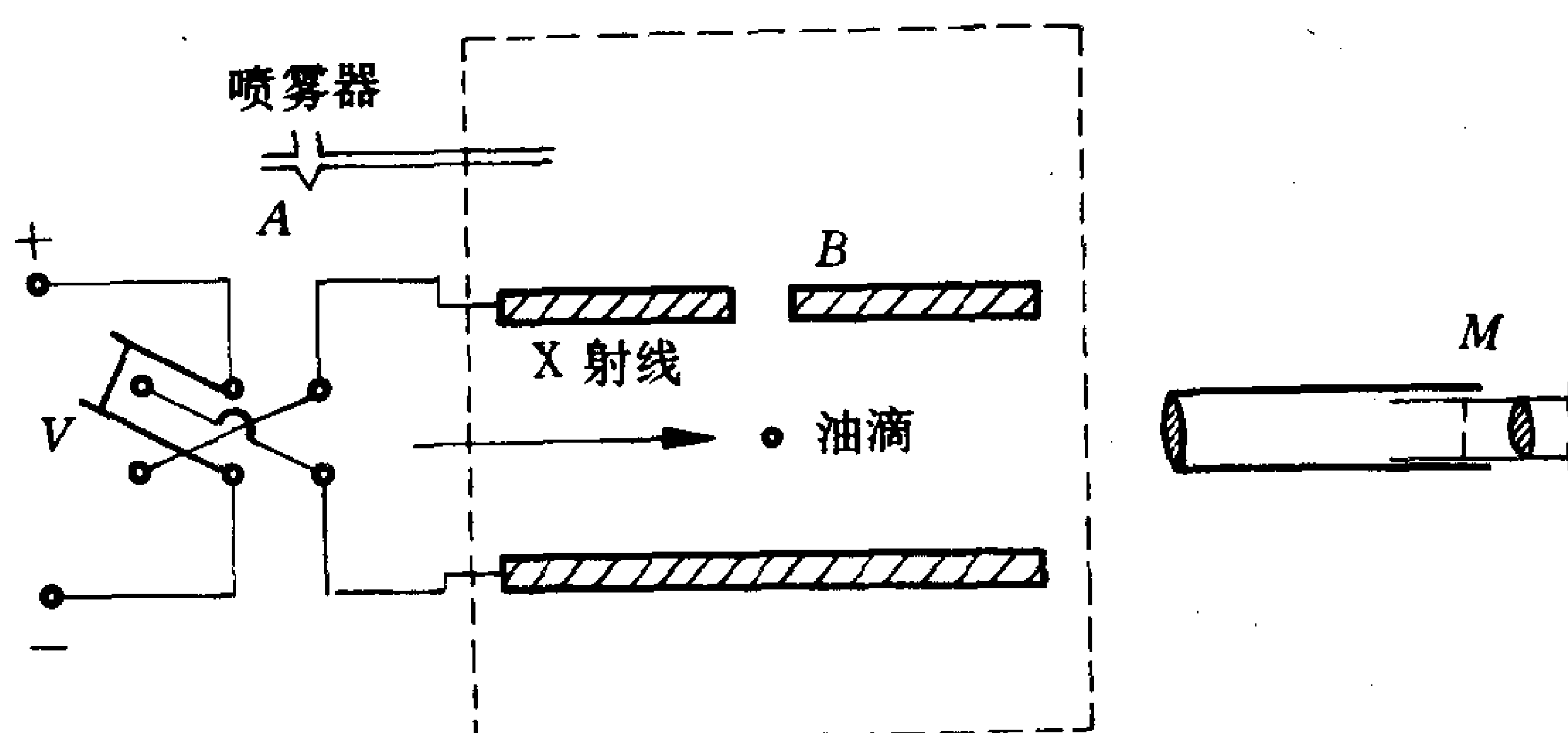


图 1.2-3　密立根油滴实验装置示意图

油雾从喷雾器 A 喷出，形成许多直径为几微米的油滴。油滴或者在形成过程中由于摩擦而带电，或者直接从周围的利用 X 射线或放射性物质电离的空气中获得电荷。一部分油滴穿过平行板电容器上极板 B 中间的小孔落入到电容器两极板之间的区域中。用光源照亮这些油滴，再通过显微镜 M 来观察这些油滴的运动，并且测量油滴的运动速度。整个实验装置放在一个密闭的恒温容器中，以避免电容器两极板之间有空气对流。

现在追踪一颗油滴。如果电容器尚未充电，则油滴在重力和空

气浮力的合力作用下下落。当重力和空气浮力与空气的粘滞阻力达到平衡时，设油滴的终极速度为 v_1，根据斯托克斯定律，有

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho-\rho_A)g-6\pi\eta r v_1=0 \qquad (1.2\text{-}11)$$

式中 r 是油滴的半径，ρ 和 ρ_A 分别是油滴和空气的密度，η 是空气的粘滞系数。然后在电容器两极板之间加上电压 V，若电压量足够大并且正负极性连接得正确，油滴将向上运动并又获得终极速度 v_2。设电容器两极板之间的距离为 d，油滴上的电荷量为 q，则有

$$q\frac{V}{d}-\frac{4}{3}\pi r^3(\rho-\rho_A)g-6\pi\eta r v_2=0 \qquad (1.2\text{-}12)$$

联立上述两式，得到油滴上的电荷量的表示式为

$$q=6\pi\eta r(v_1+v_2)\frac{d}{V} \qquad (1.2\text{-}13)$$

测量 v_1、v_2 和 d、V 并由式(1.2-11)利用已知量 η、ρ 和 ρ_A 以及 v_1 求出 r 后，就得到 q 值。

对同一颗油滴连续观察几小时，在此期间油滴由于从周围的空气获得正离子或负离子而所带的电荷量会有所改变，但通过大量次数的观测，密立根发现，油滴上的电荷量尽管有改变，它总是一个基本单元 e 的整数倍，它的量值可以写为

$$|q|=n\times1.59\times10^{-19}\text{库仑} \qquad (1.2\text{-}14)$$

式中 n 为正整数，一般为3～30。这意味着密立根已经测出电荷基本单元的量值，即一个电子所带负电荷的量值。密立根在1917年公布的测定结果是

$$e=1.60\times10^{-19}\text{库仑} \qquad (1.2\text{-}15)$$

现今，公认的电子电荷量的近似值为

$$e=1.602\times10^{-19}\text{库仑} \qquad (1.2\text{-}16)$$

密立根的实验工作证明，电荷量存在基本单元，它并不是一个统计平均值，而是电荷不连续性的真实表现。

1.2-4 电子的质量和经典半径

由电子的荷质比式(1.2-9)和电子的电荷量式(1.2-16)可直接得到电子静止质量的大小,近似为

$$m_e = 9.110 \times 10^{-31} \text{千克} \tag{1.2-17}$$

若与氢正离子(就是后来发现的质子)的质量比较,由式(1.2-9)和法拉第电解定律式(1.2-10),得到两者之比为

$$\frac{m_{H^+}}{m_e} = 1836 \tag{1.2-18}$$

电子的经典半径 r_c 定义为

$$m_e c^2 = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{r_c} \tag{1.2-19}$$

得到

$$r_c = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{m_e c^2} = 2.818 \times 10^{-15} \text{米} \tag{1.2-20}$$

对照式(1.1-3)可知,电子的大小与原子的大小相比是极小的。

电子的发现是发现物质世界第一个基本粒子的重大事件,标志着人类对物质结构的认识将进入到一个崭新的阶段,它在物理学发展史上具有划时代的意义。

§1.3 原子的核式结构

1.3-1 卢瑟福的原子核式结构模型的提出

关于阴极射线的实验研究证明了存在电子,电子是任何物质原子内共有的组成部分。这就不容争辩地揭示出原子内部是有结构的。由于原子在通常状态下呈电中性,原子内还应存在带正电荷的实物。电解实验表明,原子内的电子并不很多,但电子的质量只有最轻的离子(氢正离子)质量的$\frac{1}{1836}$,而重元素原子的质量可达

氢原子的质量的两百多倍，故原子的质量基本上不是分布在原子内的电子上，带正电荷的实物应具有原子的绝大部分质量。此外，在J.J.汤姆逊发现电子的同一时期，原子物理学中还有一些重大发现。1895年伦琴(W.K.Röntgen)发现X射线，1912年劳厄(M. von Laue)用X射线晶体衍射实验确认X射线是短波长的电磁波；1896年贝克勒尔(H.A.Becquerel)发现铀的天然放射性；1898年居里夫妇(P.Curie 和 M.S.Curie)发现放射性元素钍、钋和镭；1899年德比钠(A.L.Debierne)发现放射性元素锕。1899年卢瑟福(E.Rutherford)发现铀射线至少由两种不同的射线组成，一种的贯穿本领小，他称之为α射线，另一种的贯穿本领比前一种的强约一百倍，他称之为β射线。1900年维拉尔德(P.U.Villard)观察到，射线中还包含一种穿透性更强的射线，被称为γ射线。同年，贝克勒尔测量β射线的荷质比，确证它是高速电子流；1909年卢瑟福实验证实α射线是粒子流，α粒子就是氦正离子He^{++}，其质量是氢正离子的4倍，电荷量是氢正离子的两倍；1914年卢瑟福和安德雷德(E.N.da C.Andrade)用晶体使γ射线衍射，从而证明γ射线是一种波长比X射线更短的电磁辐射。物质的放射性和嬗变的发现，同样不容置疑地表明原子并不是不可再分的。原子会放射出α粒子等质量更小的粒子并随之原子本身的性质发生改变，也揭示出原子内除了有电子以外还有别的实物，它携带正电荷。那末，原子内的电子及负载正电荷的实物是如何分布的？原子内部具有怎样的结构？

关于这个问题，当时物理学家们提出了种种不同的原子模型。其中，最有影响的是J.J.汤姆逊在1903—1904年提出的“电子浸浮在均匀连续正电球中”的模型。他认为原子内部的结构是：正电荷均匀分布在整个原子球体内，正电球中电子等间隔地排列在与正电球同心的圆环上，并且以一定的角速度沿着这个圆环旋转；如果原子中的电子数不是太少，为了保持系统的稳定性，则电子必须排列在同心的多层圆环上；不同元素的原子随着原子内电子数的

增多其内部结构呈周期性。但是,这个模型不久就被 α 粒子散射实验的事实所直接否定。

在卢瑟福探明 α 射线的本性及研究 α 射线的散射现象的实验工作中,1909 年卢瑟福的两名学生盖革(H. Geiger)和马斯顿(E. Marsden)在 α 粒子穿射重金属箔的散射实验中发现,大多数 α 粒子的散射角度很小,但却有少数的偏转角很大,有极少数的偏转角度超过 90°,甚至还有的接近 180°。例如用镭作放射源,入射厚度为 4×10^{-7}米的金箔,偏转达 90°以上的 α 粒子数占入射 α 粒子总数约两万分之一。实验示出存在 α 粒子大角度散射的事实使卢瑟福一时简直难以置信。因为一个 α 粒子入射一个汤姆逊原子一定可以长驱直入,简单的估算表明,最大偏转角将远小于 1°;要引起 1°的偏转必须经历多次散射,而根据多次散射理论估计,一个 α 粒子在金属箔内多次经汤姆逊原子散射的积累效果,散射角大于 90°的几率是 10^{-3500},即实际上发生大角度散射是完全不可能的。α 粒子大角度散射这个实验事实启发卢瑟福提出原子结构的一个新模型。

1911 年卢瑟福提出了原子结构的核式模型:原子内中心有一个极小的核,它集中了原子的绝大部分质量和全部正电荷;原子内的所有电子都在原子核的外面。卢瑟福认为,α 粒子被金属箔散射实际上是与箔原子的核发生单次碰撞引起的,这样才有可能出现 α 粒子大角度散射的情况。

1.3-2 卢瑟福的 α 粒子散射理论

卢瑟福从原子的核式结构模型出发,建立了 α 粒子散射的经典理论,给出被散射的 α 粒子数与散射角之间的关系式,它能够直接与实验数据相比较。

一个 α 粒子入射到金属箔的一个原子(靶原子)附近,如图 1.3-1 所示。设:将 α 粒子和靶原子核均视为质点;假定两者之间唯一只有静电相互作用;在靶原子的质量比 α 粒子的质量大得多

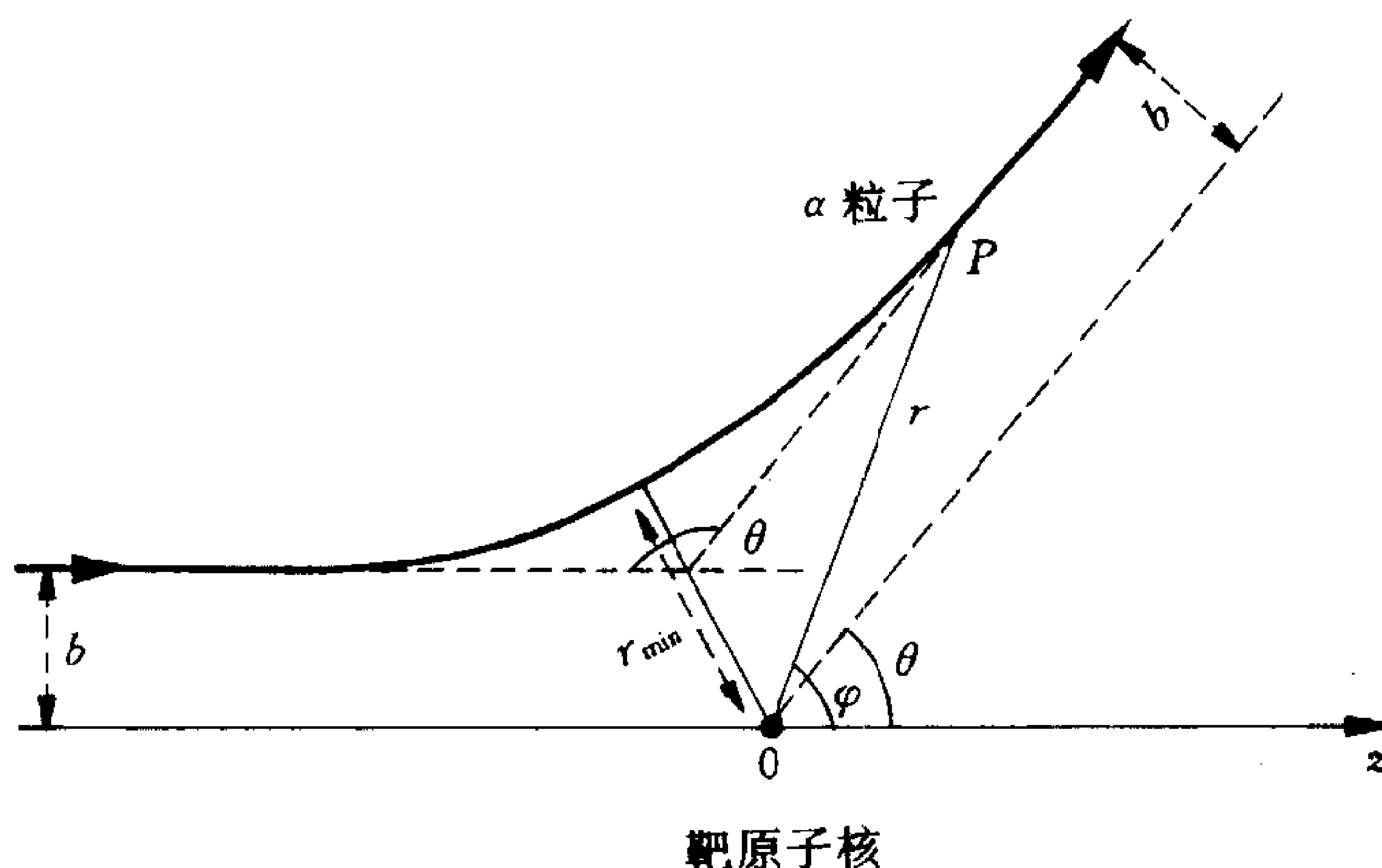


图 1.3-1　一个 α 粒子被靶原子核的库仑排斥力场散射

的情况下，认为靶原子静止不会被推动，而 α 粒子则在靶原子核的库仑斥力作用下改变运动方向；散射过程中忽略靶原子核外电子对 α 粒子的作用。图中，b 是靶原子的核与 α 粒子的入射方向之间的垂直距离，称为瞄准距离（或称碰撞参量），θ 是 α 粒子的入射方向与散射方向之间的夹角，即是散射角（或称偏转角）。

首先，导出散射角 θ 与瞄准距离 b 之间的关系式。记 M 为 α 粒子的质量，v 为 α 粒子在入射开始时的速度。由于库仑力是保守中心力，体系的能量和角动量都是守恒量，它们在如图平面极坐标系的表示式分别是

$$E=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2Ze^2}{r}+\frac{1}{2}M(\dot{r}^2+r^2\dot{\varphi}^2)=\frac{1}{2}Mv^2 \qquad (1.3\text{-}1)$$

和

$$L=Mr^2\dot{\varphi}=Mvb \qquad (1.3\text{-}2)$$

式中 Ze 是靶原子的核携带的电荷量，其中 e 是电荷的基本单元量值，Z 就称为核的电荷数，等于核外的电子数；$2e$ 是 α 粒子的电荷量。将式(1.3-2)代入式(1.3-1)，有

$$E=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2Ze^2}{r}+\frac{L^2}{2Mr^4}(\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}\varphi})^2+\frac{L^2}{2Mr^2} \tag{1.3-3}$$

再令 $\rho=\frac{1}{r}$，则上式可写成

$$(\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}\varphi})^2=\frac{2ME}{L^2}-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{4MZe^2}{L^2}\rho-\rho^2$$

将上式对 φ 微商，由于 $\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}\varphi}\neq 0$，故有

$$\frac{\mathrm{d}^2\rho}{\mathrm{d}\varphi^2}+\rho+\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2MZe^2}{L^2}=0 \tag{1.3-4}$$

这个方程的通解是

$$\rho=-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2MZe^2}{L^2}+C_1\cos\varphi+C_2\sin\varphi \tag{1.3-5}$$

代入边界条件：在 $\varphi\to\pi$ 方向，$\rho\to 0$ 且 $\frac{\sin\varphi}{\rho}\to b$，就得到 α 粒子的轨道方程

$$\frac{1}{r}=-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2MZe^2}{L^2}(1+\cos\varphi)+\frac{1}{b}\sin\varphi \tag{1.3-6}$$

又代入边界条件：在 $\varphi\to\theta$ 方向 $\rho\to 0$，则由上式得

$$-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2MZe^2}{L^2}(1+\cos\theta)+\frac{1}{b}\sin\theta=0$$

将角动量 L 的表示式(1.3-2)代入，并注意到能量 E 的表示式(1.3-1)，就得到散射角 θ 与瞄准距离 b 之间的关系式

$$\cot\frac{\theta}{2}=4\pi\varepsilon_0\frac{Mv^2}{2Ze^2}b=4\pi\varepsilon_0\frac{E}{Ze^2}b \tag{1.3-7}$$

它表明，θ 与 b 之间有确定的对应关系，一个 b 值对应于一定的角 θ，b 大则 θ 小，反之 b 小则 θ 大；只要 b 足够小，θ 就可以大到接近 180°，这就解释了 α 粒子大角度散射的可能性。不过，瞄准距离 b 的大小无法由实验测定。

下面，再导出散射的 α 粒子数与散射角 θ 之间的关系式。设入射 α 粒子流密度为 j（单位时间内通过与入射方向垂直的单位面积的粒子数），先讨论它们碰撞一个靶原子，则在单位时间内瞄准

距离在 $b-\mathrm{d}b$ 与 b 之间的入射粒子数为

$$\mathrm{d}n=j\cdot 2\pi b\mathrm{d}b \tag{1.3-8}$$

它们必定沿 θ 与 $\theta+\mathrm{d}\theta$ 之间的角度散射出去，如图 1.3-2 所示，即散射到图示的空心圆锥体中，这个空心圆锥体所张开的立体角为

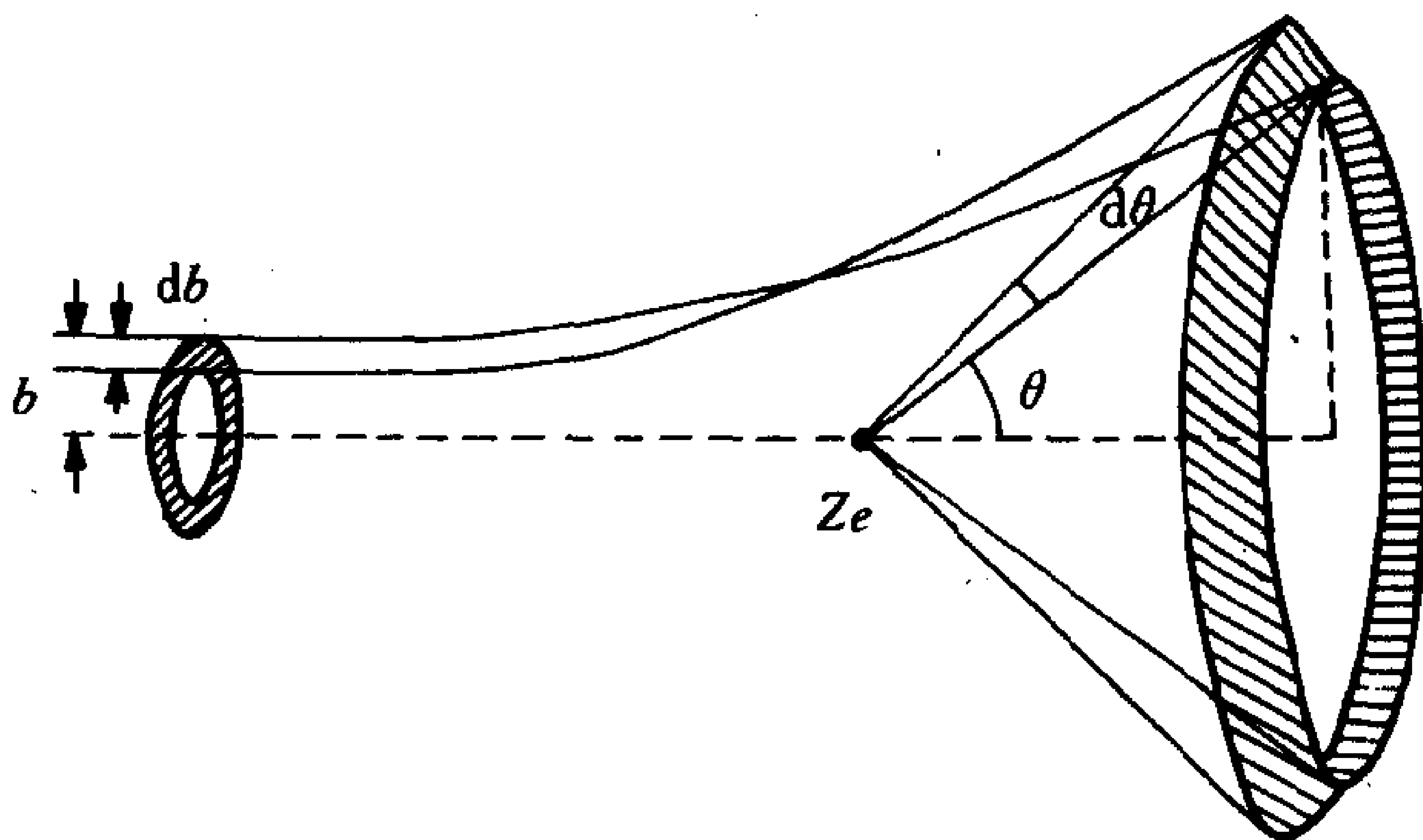


图 1.3-2　α 粒子库仑散射

$$\mathrm{d}\Omega=2\pi\sin\theta\mathrm{d}\theta \tag{1.3-9}$$

将式(1.3-7)平方后对 θ 微商，有

$$2b\mathrm{d}b=-\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{E}\right)^2\frac{\cot\dfrac{\theta}{2}}{\sin^2\dfrac{\theta}{2}}\mathrm{d}\theta$$

再将式(1.3-8)代入，并利用式(1.3-9)，得到

$$\frac{1}{j}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\Omega}=\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{2E}\right)^2\frac{1}{\sin^4\dfrac{\theta}{2}} \tag{1.3-10}$$

上式左边的量 $\dfrac{1}{j}\dfrac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\Omega}$ 表示当单位时间内通过垂直单位面积有一个 α 粒子入射一个靶原子时，单位时间内被这个靶原子散射到角 θ 方向单位立体角内的 α 粒子数，记为 $\sigma(\theta)$。这个量具有面积的量纲，称为 α 粒子被一个靶原子散射到角 θ 方向的微分散射截面，意为

通过垂直面积为$\sigma(\theta)$的入射α粒子全都被一个靶粒子散射到角θ方向的单位立体角中。上式是基于卢瑟福的原子核式结构模型推导出来的一个靶原子微分散射截面$\sigma(\theta)$与散射角θ之间的关系式,称为卢瑟福散射公式。

在实验中,α粒子束流是入射到一片金属箔上的。设金属箔单位体积内的原子数为N,箔厚为d,假定箔很薄,箔的原子对射来的α粒子来说前后不相互遮蔽,又设α粒子束流的横截面积为S,则单位时间内被金属箔散射到角θ方向单位立体角内的α粒子数为

$$\frac{\mathrm{d}n'}{\mathrm{d}\Omega}=\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{2E}\right)^2\frac{1}{\sin^4\dfrac{\theta}{2}}jSNd \tag{1.3-11}$$

上式可以与实验测量结果直接比较。

1.3-3 卢瑟福理论的实验验证

由实验检验式(1.3-11),可以直接验证原子核式结构模型的正确性。式(1.3-11)包含如下四种关系:(1)在同一α粒子放射源和同一片散射金属箔的情况下,$\frac{\mathrm{d}n'}{\mathrm{d}\Omega}$与$\sin^4\frac{\theta}{2}$成反比;(2)用同一$\alpha$粒子源和同一种材料的散射箔,在同一散射角,$\frac{\mathrm{d}n'}{\mathrm{d}\Omega}$与箔的厚度$d$成正比;(3)固定$\alpha$粒子束流的$jS$值,用同一片散射箔,在同一散射角,$\frac{\mathrm{d}n'}{\mathrm{d}\Omega}$与$\alpha$粒子入射能量的平方$E^2$成反比;(4)用同一$\alpha$粒子源,对散射箔取相同的$Nd$值,在同一散射角,$\frac{\mathrm{d}n'}{\mathrm{d}\Omega}$与靶原子的$Z^2$成正比。其中,第(1)种关系是否正确是对原子核式结构模型最有力的检验。

1913年盖革和马斯顿又仔细地进行了α粒子散射实验。实验装置如图1.3-3(a)所示。在通过管T抽成真空的容器内放有放射源R,它放射出的α粒子流通过铅板D的中央小孔后形成很细的一束,入射到金属箔F上。箔F可以移动,以便于α粒子穿过它或

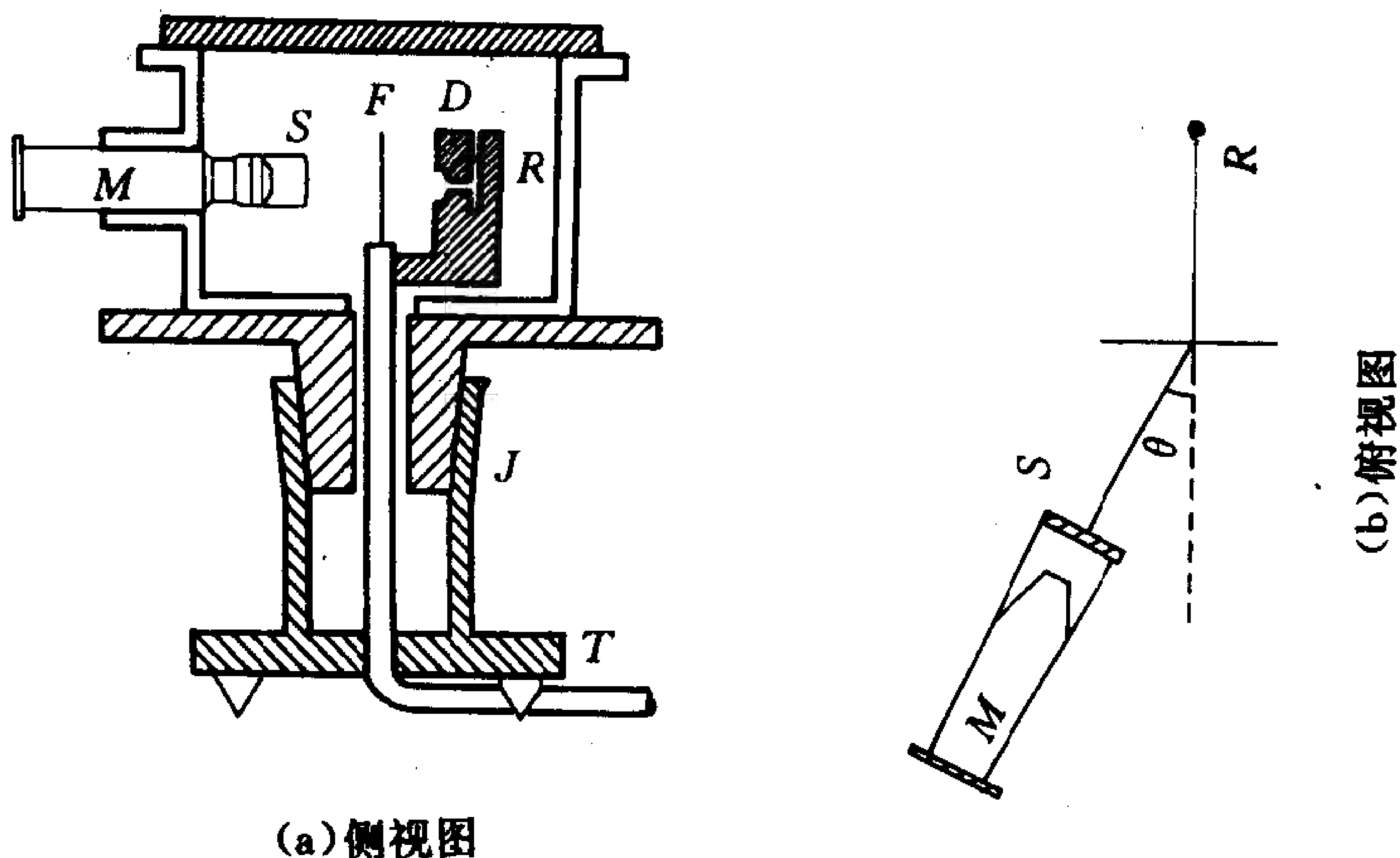


图 1.3-3　卢瑟福 α 粒子散射实验装置

不穿过它。被金属箔 F 散射后的 α 粒子打到安装在显微镜 M 前的荧光屏 S 上产生闪烁，再在外面通过显微镜 M 来观察并记录荧光屏上的闪烁次数，以确定在一定时间间隔内接收到的 α 粒子数。显微镜和荧光屏可通过底部的锥形接头 J 绕垂直轴线转动，这样可以记录被散射到不同角度 θ 方向的 α 粒子数。图 1.3-3(b)是实验装置俯视示意图。实验得到的结果与上述式(1.3-11)的第(1)、(2)和(3)种关系完全一致。图 1.3-4 示出了入射能量为 7.7MeV 的 α 粒子束流被金箔散射，第(1)种关系的理论计算与实验数据的比较，图中光滑曲线是按 $\frac{\mathrm{d}n'}{\mathrm{d}\Omega}\propto\frac{1}{\sin^4\frac{\theta}{2}}$ 关系算得的理论结果，黑点表示实验值；图示表明，理论与实验的结果相符。对于大角散射，散射角 θ 大到距离 180°不满 1°，理论与实验都符合得很好。这就证实了原子核式结构模型的正确性。对于小角度散射，式(1.3-11)示出，θ 很小则 $\frac{\mathrm{d}n'}{\mathrm{d}\Omega}$ 很大，在 $\theta\rightarrow0°$ 方向有 $\frac{\mathrm{d}n'}{\mathrm{d}\Omega}\rightarrow\infty$，这显然不符合实验事实。

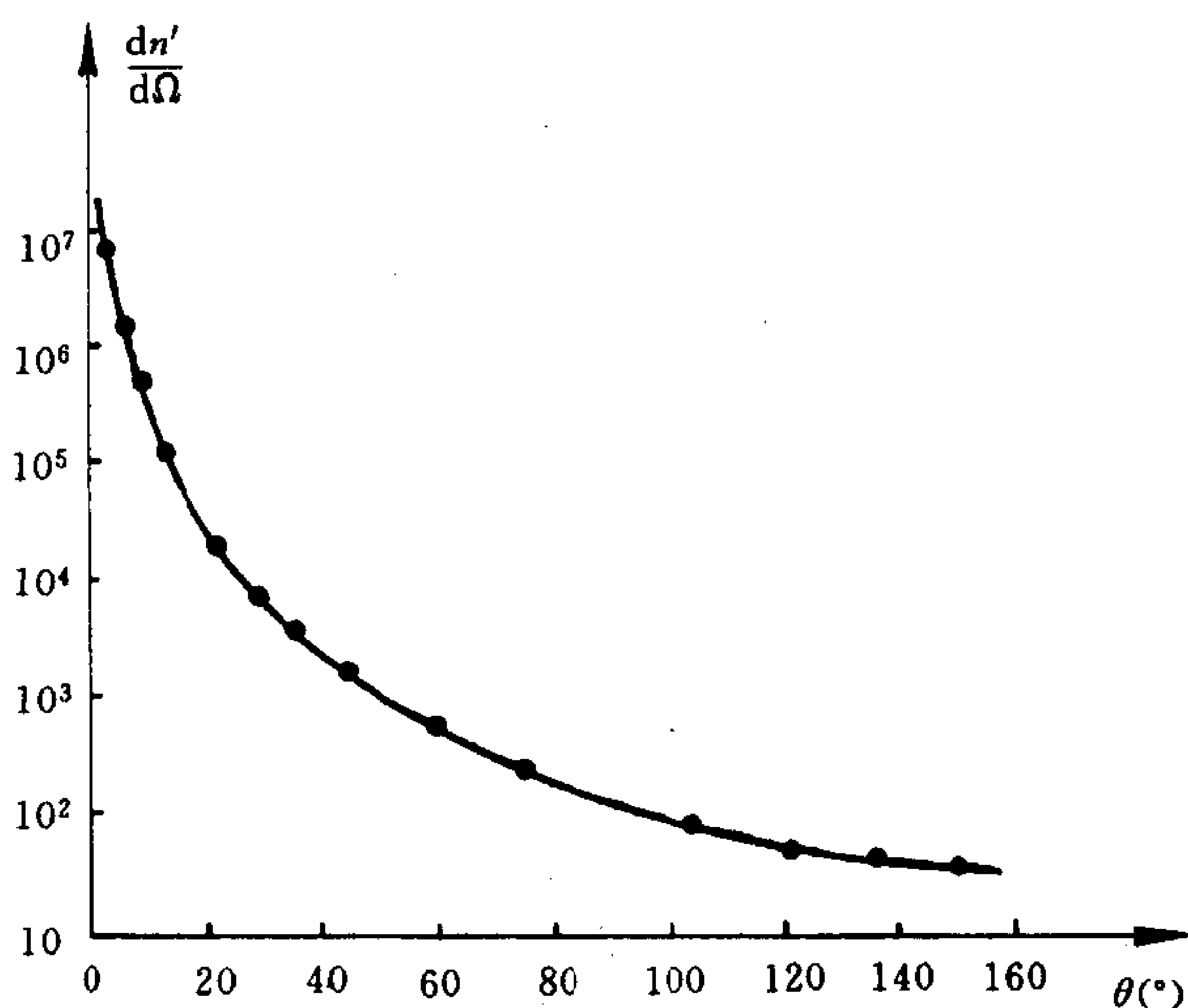


图 1.3-4 α 粒子被金箔散射的理论计算与实验数据的比较

但是这是因为角 θ 很小相当于瞄准距离 b 很大，若 b 值大到超过靶原子的半径值，由于原子呈中性，库仑散射根本就不会发生，因此对于很小角度的散射，没有计及靶原子核外电子屏蔽效应的卢瑟福散射公式不再正确。至于式(1.3-11)的第(4)种关系，当时由于还没有别的方法能够准确地测定各种元素原子核的电荷数即核外的电子数而无法检验其正确性，只能反过来利用式(1.3-11)测定各种元素原子核的电荷数 Z。当时，用原有的仪器没有能够准确地测定 Z。直到 1920 年，查德维克(J. Chadwick)改进了实验装置，再利用式(1.3-11)比较准确地测定了铜、银、铂等几种元素原子核的电荷数 Z，得到的 Z 值分别与这几种元素的原子序数符合。由此，证实了元素原子核的电荷数等于这个元素的原子序数。这个结论也符合于从其它角度对原子结构所作的考虑。这就从又一角度证实了原子核式结构模型的正确性。

1.3-4 原子核简介

1. 原子核的组成

现今已经确认，原子核也不是不再可分的，它由质子和中子两种粒子组成，它们统称为核子。质子带一个基本单元的正电荷，中子不带电荷呈电中性；两者的质量近于相等。任一种元素原子的核都用符号$^{A}_{Z}X_{N}$ 表示，其中 X 表示元素的化学符号，Z 和 N 分别表示这种核内的质子数和中子数，A 等于 Z 与 N 之和，即为核内的核子数。可以看出，原子核的符号可简写为$^{A}_{Z}X$（甚至为^{A}X）。

本世纪初，就已经发现有原子量不同而化学性质相同的元素，这些元素有相同的元素名称，在化学元素周期表中处在同一地位，有相同的原子序数，因而称为同位素。现在清楚地知道，一种元素的各个同位素原子的核内有相同数的质子而不同数的中子，即有相同的 Z 而不同的 N。例如$^{1}_{1}H$(氕)、$^{2}_{1}H$(氘)和$^{3}_{1}H$(氚)是氢的三个同位素，其原子的核内均有一个质子，而中子分别有 0、1 和 2 个；$^{11}_{6}C$、$^{12}_{6}C$、$^{13}_{6}C$ 和$^{14}_{6}C$ 是碳的四个同位素；$^{15}_{8}O$、$^{16}_{8}O$、$^{17}_{8}O$ 和$^{18}_{8}O$ 是氧的四个同位素；等等。另外，具有相同 A 而不同 Z 的原子核称为同量异位素。例如$^{40}_{18}Ar$ 和$^{40}_{20}Ca$，$^{124}_{50}Sn$、$^{124}_{52}Te$ 和$^{124}_{54}Xe$ 是两组同量异位素。具有相同 N 而不同 Z（因而 A 也不同）的核称为同中子素，例如$^{13}_{6}C$、$^{14}_{7}N$ 和$^{15}_{8}O$ 等。

2. 原子核的电荷

原子核带正电荷（因为核内质子带正电荷而中子不带电荷），其量值是电荷基本单元的整数倍。这个整数称为核的电荷数，它显然等于核内质子数；对于中性原子而言，它也显然等于原子内的电子数。原子核的电荷数与化学元素周期表中元素的原子序数是一致的，统一记为 Z。现今，已经有多种不同的化学和物理的方法可以测定 Z。

3. 原子核的质量

原子核的质量等于中性原子的质量减去核外所有 Z 个电子

的总质量，再加上 Z 个电子在原子内的结合能所相当的质量。所以可以由原子的质量推算出原子核的质量。原子的质量可以用质谱仪测定，也可以用其它方法推得。表述原子质量的单位是这样规定的：将自然界最丰富的碳同位素的原子质量定为 12 个单位，这样的一个质量单位称为质量的一个原子单位，记为 1u，它等于

$$1\text{u}=1.6605402\times10^{-27}\text{千克} \qquad (1.3\text{-}12)$$

每一种元素原子的质量都可以用这个单位表示。此外，一个质子的质量为

$$m_p=1.0072765\text{u} \qquad (1.3\text{-}13)$$

一个中子的质量为

$$m_n=1.0086649\text{u} \qquad (1.3\text{-}14)$$

所有元素的各种同位素原子的核统称为核素。核素的质量用原子单位表示都接近于整数。这个整数称为相应核素的质量数，记为 A。它等于核内质子和中子的总数，故又称为核子数。

由于一个原子的质量近似等于原子量 $A\times1.661\times10^{-27}$千克[见式(1.1-2)]，而原子内核外所有电子的质量只约为原子序数 $Z\times9.110\times10^{-31}$千克[见式(1.2-17)]，可见原子质量的绝大部分集中于原子核。

4. 原子核的大小

卢瑟福的 α 粒子散射理论假定靶原子的核是一个质点，但实际上原子核总有一定的大小。不过上面说过，卢瑟福散射公式在散射角很宽的范围内都符合于实验事实，这表明 α 粒子当入射到靶原子内，确实是在靶原子核的正电荷的库仑场中运动，即总是在靶原子核的外面，于是假定靶原子的核是一个质点并没有给卢瑟福散射公式的正确性带来影响。而且反过来，若在卢瑟福的 α 粒子散射理论有效的范围内，按理论推算出 α 粒子所能达到离靶原子核的最近距离，就可得到靶原子核的半径的上限。

由图 1.3-1 看出，当 $\varphi=\dfrac{\pi+\theta}{2}$；$\alpha$ 粒子与靶原子的核距离最近。

将此φ值代入式(1.3-6),并且将式中的角动量L用式(1.3-2)表示、瞄准距离b用式(1.3-7)表示,就得到α粒子与靶原子核之间的最近距离为

$$r_{\min}=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{E}\left[1+\frac{1}{\sin\frac{\theta}{2}}\right] \tag{1.3-15}$$

由上式看出,$r_{\min}$与散射角θ有关(即与瞄准距离b有关),θ越大(即b越小)则$r_{\min}$越小。将$\theta=180°$代入上式,得到最小的$r_{\min}$表示式为

$$d_0=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2Ze^2}{E} \tag{1.3-16}$$

式中d_0仍与α粒子的入射能量E有关。入射α粒子的能量增大,d_0便减小,对靶原子核的大小的估计就更加接近实际。

实验证明,当钋($^{210}_{84}Po$)的α粒子($E=5.3$MeV)入射铜箔,当散射角$\theta=180°$,卢瑟福散射公式仍然成立。这样算得$d_0=15.8\times10^{-15}$米。可见铜原子的核的半径一定小于这个值。现今,已经有许多方法可以测定原子核的大小。测量结果表明,核的半径r与核的质量数A之间有如下关系:

$$r=A^{1/3}r_0,\qquad r_0=1.2\times10^{-15}\text{米} \tag{1.3-17}$$

可见,各种核素半径的数量级在$10^{-15}\sim10^{-14}$米范围内。原子半径的数量级是10^{-10}米,足见原子核在原子内所占的体积极小。

由原子核的质量和半径还可以估计核的物质密度

$$\rho=\frac{M}{V}\simeq\frac{Au}{\frac{4}{3}\pi Ar_0^3}=\frac{3u}{4\pi r_0^3}\simeq10^{17}\frac{\text{千克}}{\text{米}^3} \tag{1.3-18}$$

式中M是核的质量,A是核的质量数,u是一个原子单位的质量,r_0由式(1.3-17)示出。这是水的密度的10^{14}倍,可见原子核是极高密度的物质。

1.3-5 原子核式结构模型的困难

原子结构的核式模型虽然为实验所完全肯定,但却是经典物

理理论无法解释的。为简明计，以最轻的原子即氢（$^1_1$H）原子为例作说明。氢原子的核就是一个质子，核外只有一个电子，两者由库仑吸引力相联系。假定核固定不动（因为核的质量远大于电子的质量），为了保持这个体系的稳定性，按照经典理论，电子就必须以核为圆心作圆周运动（或是以核所在处为一个焦点作椭圆运动）。记电子的质量和电荷分别为 m 和 $-e$，设电子圆周运动的半径为 r，运动速率为 v，应用牛顿定律，有

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r^2}=m\frac{v^2}{r}$$

于是

$$v=\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{mr}\right)^{1/2} \tag{1.3-19}$$

因此氢原子的能量为

$$E=\frac{1}{2}mv^2-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}=-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{2r} \tag{1.3-20}$$

但是，由于匀速率圆周运动是变速运动，电子有加速度，其大小为

$$a=\frac{v^2}{r}=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{mr^2} \tag{1.3-21}$$

而按照经典电动力学，任何带电荷 q 的粒子作加速度为 a 的运动必定会向外辐射能量，单位时间内辐射出的能量为

$$P=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2q^2}{3c^3}a^2 \tag{1.3-22}$$

因此氢原子在单位时间内能量的改变为

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}=-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2e^2}{3c^3}\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{mr^2}\right)^2 \tag{1.3-23}$$

将式(1.3-20)代入上式左边，得

$$\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t}=-\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\frac{4e^4}{3m^2c^3r^2} \tag{1.3-24}$$

设在时刻 $t=0$ 有 $r=r_0$，上式积分后得到

$$r^3={r_0}^3-\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\frac{4e^4}{m^2c^3}t \tag{1.3-25}$$

假定在时刻 $t=0$ 电子圆周运动轨道的半径 $r_0=10^{-10}$米（这是原子半径的数量级），则到时刻 $t=(4\pi\varepsilon_0)^2\frac{m^2c^3}{4e^4}r_0{}^3\simeq1.1\times10^{-10}$秒有 $r=0$，表明由于电磁辐射电子绕核是作螺旋形运动，很快地就会落到原子核上，原子从而崩溃。由此可见，按照经典理论，有核的原子根本就不可能稳定地存在。

但是，自然界中原子却确确实实是稳定地存在着。这是物理学的典型实例之一，表面上看来似乎是原子的核式结构模型存在困难，但实质上它揭示了经典物理理论描述原子内电子的运动有困难。原子结构的核式模型屡屡由实验证实，直至现今仍确认是完全正确的；经典物理理论也并不是说有错误，而是不能不承认有局限性，它只是一种更普遍的物理理论——量子理论的极限情形，只适用于描述宏观经典体系（后面会看到，这是指普朗克常数 h 所起的作用可以忽略，即没有明显呈现出量子性的体系）。这正如牛顿力学只是爱因斯坦相对论力学的极限情形，只适用于描述非相对论性运动体系（指物体的运动速度远小于光速的体系）一样。原子是微观体系，在微观体系中，物质的存在和运动呈现出显著的量子特性——波动与粒子二象性（用普朗克常数 h 表征），这是原子及所有其它微观体系显示有诸多量子效应（包括原子核式结构的稳定性）的原因，它无法用经典物理的概念和理论描述，而必须引入新的概念和建立新的理论——量子力学来描述。

许多实验现象揭示出物质具有波粒二象性。本章的以下几节就是介绍一些重要的实验事实，引出物质的波粒二象性。

§1.4 光的波粒二象性

物质的波粒二象性首先是由研究光的本性而揭示出来的。对光的本性的认识，早在 1672 年牛顿(I. Newton)就提出光的粒子说，它在 17、18 世纪占统治地位。但在同一时期，1678 年惠更斯

(C. Huygens)也首次提出了光的波动说。到 19 世纪中叶，光的粒子说已被摒弃，建立了光的波动理论。1865 年麦克斯韦(J. C. Maxwell)建立了电磁理论，并预言电磁波的存在，他确信光是一种电磁波(波长较短的电磁波)。1888 年赫兹(H. R. Hertz)实验发现了波长较长的电磁波(无线电波)，并且证实光是电磁波。后来人们又证实，红外线、紫外线、X 射线和 γ 射线等同可见光一样，也都是电磁波，它们彼此之间的区别只是波长不同而已。光的电磁波学说进一步揭示了光的本性，将光的波动理论纳入了经典电磁理论的范畴。

但是，有些物理现象如黑体辐射、光电效应以及 X 射线的康普顿散射等，其实验规律用光的波动理论却无法解释。本世纪初，普朗克(M. Planck)、爱因斯坦以及康普顿(A. H. Compton)等人从上述实验事实中揭示出光的粒子性(量子性)，再结合光的波动性称光具有波粒二象性，从而开创了光的量子理论。

1.4-1 黑体辐射与普朗克的量子假设

热辐射是电磁波。物体在平衡态下发射热辐射遵从基尔霍夫定律(G. R. Kirchhoff，1859 年)：任何一个物体在温度为 T 的平衡态下的发射本领 $e(\upsilon,T)$(意指从物体发射出的辐射能通量谱密度)与吸收本领 $a(\upsilon,T)$(意指被物体表面积吸收的辐射能通量谱密度与照射在物体表面积上的辐射能通量谱密度之比)成正比，其比值只是频率 υ 和温度 T 的函数，即

$$\frac{e(\upsilon,T)}{a(\upsilon,T)}=F(\upsilon,T) \tag{1.4-1}$$

$F(\upsilon,T)$是一个与物体的性质无关的普适函数。它通常又写成

$$F(\upsilon,T)=\frac{c}{4}u_T(\upsilon) \tag{1.4-2}$$

式中 c 是光速，$u_T(\upsilon)$称为物体在温度为 T 的平衡态下的辐射标准能谱密度，其单位是$\frac{\text{焦耳}\cdot\text{秒}}{\text{米}^3}$。

普适函数 $F(\upsilon,T)$ 和 $u_T(\upsilon)$ 可以由实验测定。设想这样一种物体，它在任何温度下都完全吸收照射在它表面上的任何频率的辐射，即它的吸收本领 $a(\upsilon,T)$ 恒等于 1。这种物体称为绝对黑体(简称黑体)。黑体能发射辐射，记其发射本领为 $e_0(\upsilon,T)$，有

$$e_0(\upsilon,T)=F(\upsilon,T)=\frac{c}{4}u_T(\upsilon) \tag{1.4-3}$$

如果能够测出黑体的发射本领，就得到普适函数 $F(\upsilon,T)$，从而可以得到 $u_T(\upsilon)$。

问题首先是要制备出黑体。黑体是理想化的物体，实际中的任何物体都不是真正的黑体。但是，可以做一个密封空腔，再在腔壁上开一个小孔。将孔开得尽量地小，甚至还可以在空腔内壁上安装许多防止射入的辐射又立即被反射出去的横隔档，这样在辐射射进这个小孔后，经过内壁多次反射后重新再射出小孔的辐射是极其微弱的，因此空腔的小孔就可以近似看成是黑体，如图 1.4-1 所示意。将这样的空腔辐射器维持在一定的温度下，使用分光系统和热电偶可以实际测定小孔的发射本领 $e_0(\upsilon,T)$，从而得到平衡辐射的标准能谱密度 $u_T(\upsilon)$。1899 年卢默尔(O. Lummer)和普林斯海姆(E. Pringsheim)、1900 年库尔鲍姆(F. Kurlbaum)和鲁本斯(H. Rubens)发表了实验精确测定的结果，如图 1.4-2 所示。

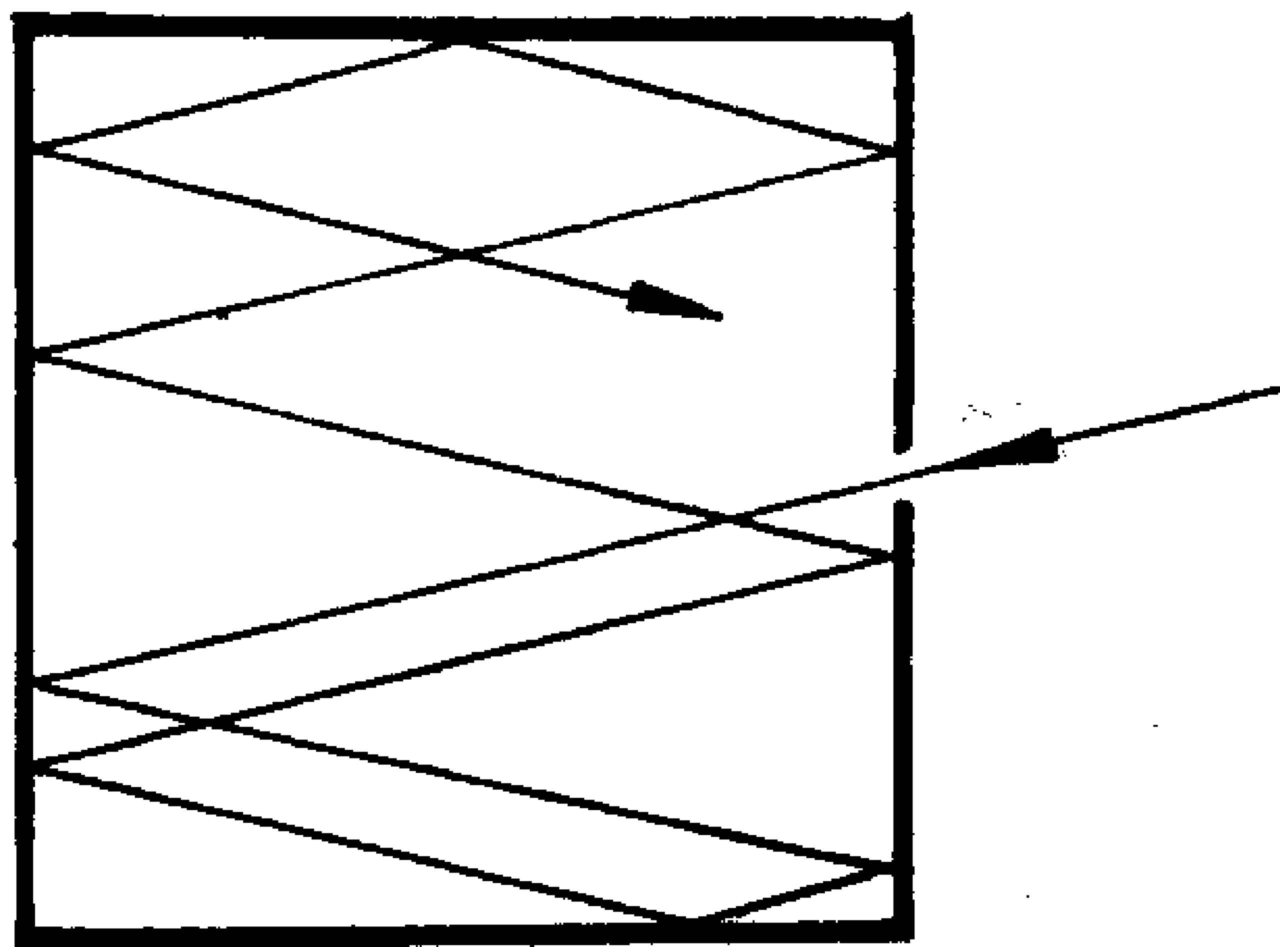


图 1.4-1 密封空腔壁上开有一个小孔，则空腔壁小孔近似于黑体

近代物理学中极著名的黑体辐射问题就是理论上如何解释这

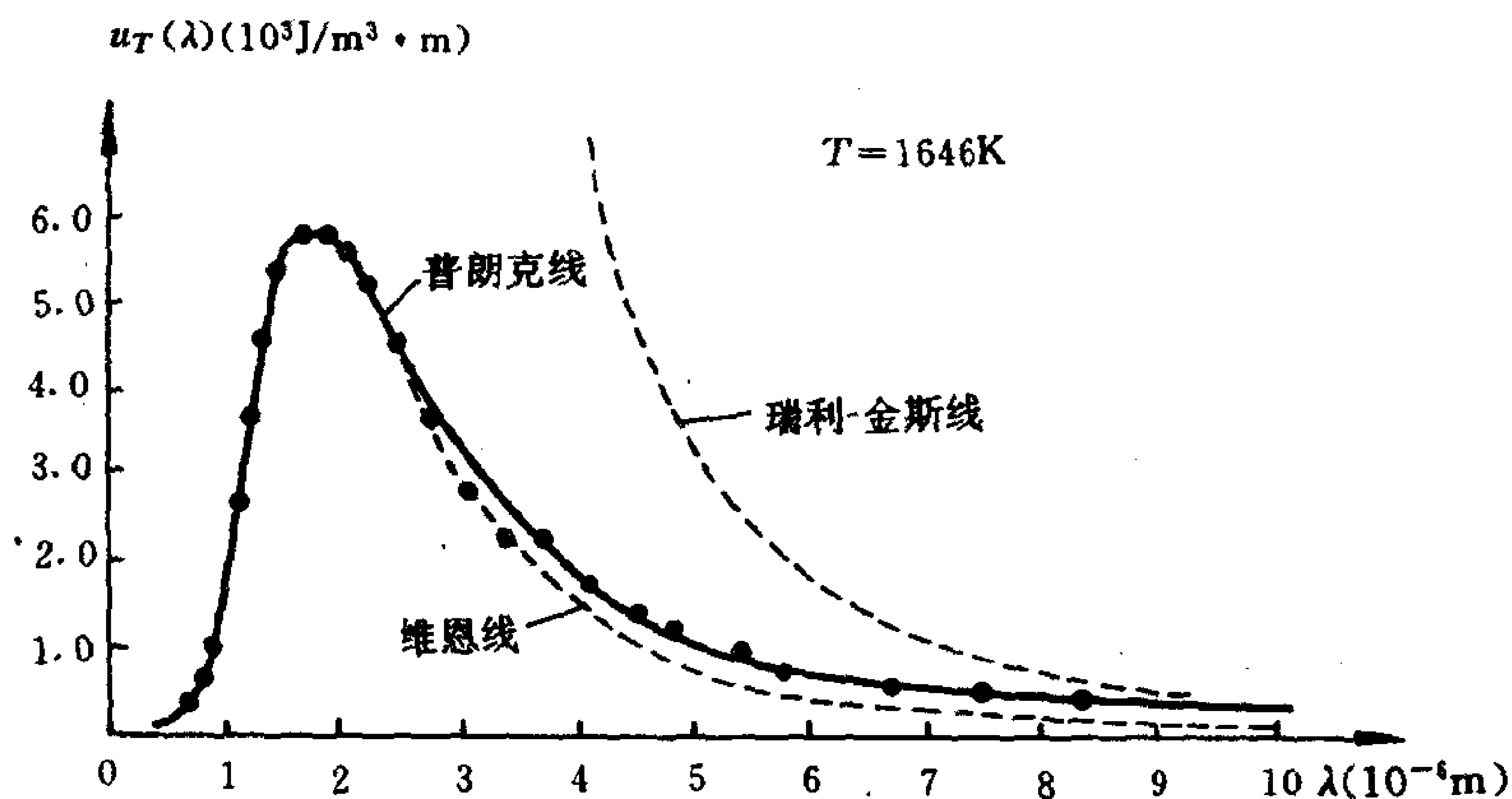


图 1.4-2　热平衡辐射能谱密度分布曲线

个实验结果，建立实验曲线(图 1.4-2)的函数表示式。1894 年维恩(W. Wien)曾经从热力学的一般原理出发，没有对辐射机制作任何具体假设，从理论上推导出平衡辐射的标准能谱密度必有如下的函数形式

$$u_T(\nu)=C_1\nu^3 f(\frac{\nu}{T}) \tag{1.4-4}$$

式中 C_1 是常量，$f(\frac{\nu}{T})$ 是 $\frac{\nu}{T}$ 的函数，但函数的具体形式尚不能最终确定。1896 年维恩再具体地假定黑体的分子所发射辐射的频率 ν 是分子速度 v 的函数，从而得到与麦克斯韦的理想气体分子速度分布律形式上相似的表示式

$$u_T(\nu)=C_2\frac{\nu^3}{c^3}e^{-C_3\nu/T} \tag{1.4-5}$$

式中 C_2 和 C_3 为常量，c 是光速。这个表示式称为维恩公式。1900 年 6 月瑞利(L. Rayleigh)和 1905 年金斯(J. H. Jeans)根据经典电动力学和统计力学又得出另外一个表示式

$$u_T(\upsilon)=\frac{8\pi\upsilon^2}{c^3}kT \tag{1.4-6}$$

式中 k 是玻尔兹曼常数。这个表示式称为瑞利-金斯公式。公式(1.4-5)和式(1.4-6)都与普遍形式式(1.4-4)符合。但是,与实验结果相比较,如图 1.4-2 所示,维恩公式(1.4-5)在高频范围与实验曲线符合得甚好,而在低频区域有系统的偏离;瑞利-金斯公式(1.4-6)则相反,在低频范围与实验曲线符合得较好,而在高频区域却偏离很大。特别是对于极高频的辐射($\upsilon\to\infty$),瑞利-金斯公式表述的 $u_T(\upsilon)$ 趋于无限大,从而黑体辐射的能通量密度 $\int e_0(\upsilon,T)\mathrm{d}\upsilon$ 在理论上是无限大,这与实验事实明显不符合,称为"紫外发散困难"或"紫外灾难"。

1900 年 10—12 月普朗克首先得到在全频率范围内完全正确地符合实验结果的函数表示式

$$u_T(\upsilon)=\frac{8\pi h}{c^3}\frac{\upsilon^3}{\mathrm{e}^{h\upsilon/kT}-1} \tag{1.4-7}$$

其中 h 为一个普适常量,称为普朗克常数,其值约等于

$$h=6.626\times10^{-34}\text{焦耳·秒} \tag{1.4-8}$$

它有作用量的量纲,故也称为作用量子。人们常记

$$\frac{h}{2\pi}\equiv\hbar=1.055\times10^{-34}\text{焦耳·秒} \tag{1.4-9}$$

它也称为普朗克常数。表示式(1.4-7)称为普朗克公式。它与普遍形式式(1.4-4)符合。并且,在高频范围,$h\upsilon\gg kT$,有 $\mathrm{e}^{h\upsilon/kT}\gg1$,普朗克公式化为维恩公式(1.4-5);而在低频范围,$h\upsilon\ll kT$,有 $\mathrm{e}^{h\upsilon/kT}\simeq 1+\frac{h\upsilon}{kT}$,普朗克公式化为瑞利-金斯公式(1.4-6)。

普朗克最初是利用内插法将维恩公式和瑞利-金斯公式衔接起来而得到公式(1.4-7)的。得到这个公式之后,普朗克又设法从理论上去论证它。在论证中,普朗克作了一个非同寻常的量子假设,这是在近代物理学的发展史上具有重大意义的创举。下面,在导出普朗克公式中来叙述这个量子假设。

平衡态下,黑体(空腔辐射器的小孔)发出辐射的能谱密度等

同于空腔辐射器空腔中辐射场的能谱密度，就是标准能谱密度 $u_T(\upsilon)$。空腔中的辐射场可分解成许多各种频率的电磁驻波。由于电磁波是横波，每一种频率的电磁驻波还有两个不同的偏振方向。整个辐射场相当于大量的各种频率和不同偏振方向的简谐振子组成的力学体系。力学中，一个简谐振动方式相当于一个自由度。可以算得，单位体积内频率在 υ 和 $\upsilon+\mathrm{d}\upsilon$ 间隔内的振动自由度的数目为

$$n_\upsilon \mathrm{d}\upsilon=\frac{8\pi\upsilon^2}{c^3}\mathrm{d}\upsilon \tag{1.4-10}$$

式中 c 为光速。再计算一个振动自由度的平均能量。对于由大量简谐振子组成的体系，平衡态下经典的玻尔兹曼分布律仍可应用。但是，倘若再遵循经典力学的观念，认为每一个简谐振子的能量可以在 0 到∞之间连续取值，则一个振动自由度的平均能量为

$$\bar{\varepsilon}=\frac{\int_0^\infty \varepsilon \mathrm{e}^{-\varepsilon/kT}\mathrm{d}\varepsilon}{\int_0^\infty \mathrm{e}^{-\varepsilon/kT}\mathrm{d}\varepsilon}=kT \tag{1.4-11}$$

这就是能量均分定理。于是，平衡态下辐射场的能谱密度 $u_T(\upsilon)=n_\upsilon\bar{\varepsilon}=\frac{8\pi\upsilon^2}{c^3}kT$，这就是瑞利-金斯公式(1.4-6)。普朗克假设，一个简谐振子的能量是不能连续取值的，只能取某个基本单元能量 ε_0 的整数倍，即

$$\varepsilon=n\varepsilon_0,\qquad n=0,1,2,3,\cdots \tag{1.4-12}$$

于是

$$\begin{aligned}\bar{\varepsilon}&=\frac{\sum_{n=0}^{\infty}n\varepsilon_0\mathrm{e}^{-n\varepsilon_0/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty}\mathrm{e}^{-n\varepsilon_0/kT}}\\&=\left[-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left(\sum_{n=0}^{\infty}\mathrm{e}^{-n\varepsilon_0\beta}\right)\right]_{\beta=1/kT}\\&=\frac{\varepsilon_0}{\mathrm{e}^{\varepsilon_0/kT}-1}\end{aligned} \tag{1.4-13}$$

其中最后一步利用了等比级数的求和公式，算得 $\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\varepsilon_0\beta} = (1-e^{-\varepsilon_0\beta})^{-1}$。结合式(1.4-10)，则有

$$u_T(\upsilon) = n_\upsilon \bar{\varepsilon} = \frac{8\pi\upsilon^2}{c^3} \frac{\varepsilon_0}{e^{\varepsilon_0/kT}-1} \tag{1.4-14}$$

要求上式与普遍形式式(1.4-4)符合，必须取基本单元能量 ε_0 正比于简谐振子的频率 υ，即

$$\varepsilon_0 = h\upsilon \tag{1.4-15}$$

代回式(1.4-14)，便是普朗克公式(1.4-7)。上式中的比例系数 h 就是普朗克常数，其量值可通过黑体辐射的理论公式与实验结果相比较而确定。普朗克当时得到 $h=6.55\times10^{-34}$ 焦耳·秒，现今公认的近似值如式(1.4-8)所示。

普朗克的量子假设指出微观简谐振子(在黑体辐射问题中指的就是空腔辐射器空腔中辐射场的电磁驻波振子)的能量取值是不连续的，频率为 υ(或者说角频率为 ω)的简谐振子的能量只取 $\varepsilon_0 = h\upsilon = \hbar\omega$ 的整数倍。微观简谐振子可以由于发射或吸收辐射而改变能量，这揭示出辐射的能量被微观简谐振子发射或吸收都只能是一份一份的，即量子化的。被发射或被吸收的辐射的一份能量值等于

$$\varepsilon_0 = h\upsilon = \hbar\omega \tag{1.4-16}$$

式中 υ(或 ω)是辐射的频率(或角频率)。在普朗克的量子假设中，普朗克常数 h 起着关键的作用。在可以相对地视 $h\to0$ 的场合，简谐振子的能量仍然认为是可连续变化的。

1.4-2 光电效应与爱因斯坦的光量子论

光电效应最早是赫兹在1887年发现的。当光束照射在金属表面上时，有电子从金属中发射出来，这就是通常所指的光电效应。研究光电效应的实验装置如图1.4-3所示。两块电极 A 和 K 密封在高真空的玻璃管内，加上适当的电压。阴极 K 的表面涂有感光

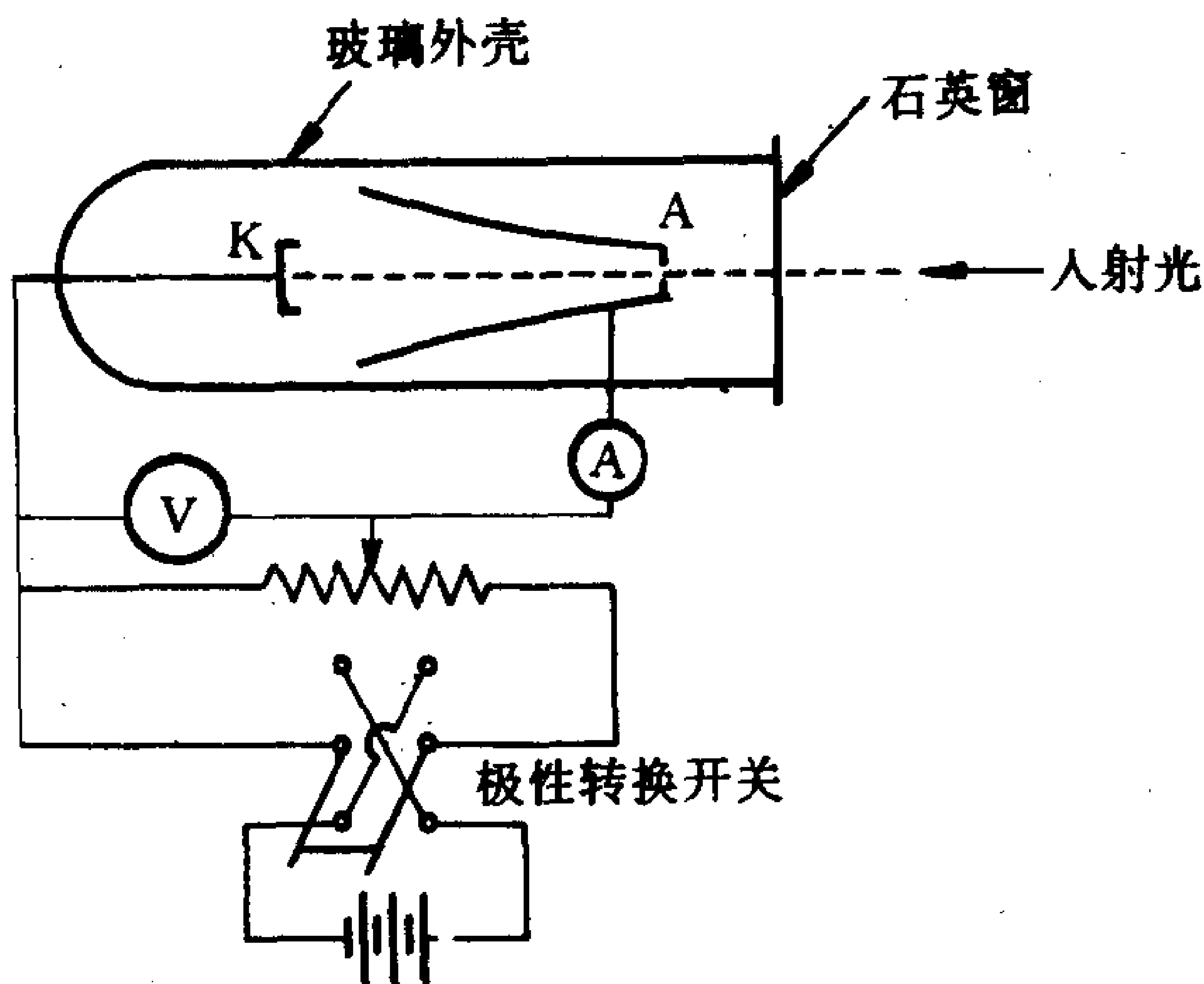


图 1.4-3　研究光电效应的实验装置示意图

金属层。若有光束通过窗口照射在阴极上，使电子从阴极逸出，电路中就出现电流。实验给出如下基本规律：

（1）当入射光的频率高于一定值，在一定的光强下，光电流随着加在两电极上的电压增大先是增大，然后趋于一个饱和值 i_s，如图 1.4-4(a)所示。饱和的光电流强度与入射光强 I 成正比，如图(b)所示，这意味着单位时间内从阴极发射出的光电子数与入射光强成正比。

（2）如果在两电极加上反向电压，当反向电压的值不太大，仍存在一定的光电流，表明从阴极发射出的光电子虽然已消耗等于金属脱出功的能量但仍剩余有一定的动能，它们可以克服减速电场的阻碍到达阳极。但当反向电压大到一定值 V_0，光电流就减少到零。V_0 称为光电效应的临界遏止电压，它与入射光强无关，如图(a)所示，这意味着光电子从入射光获得的能量与入射光强无关。

（3）改变入射光的频率 υ，临界遏止电压 V_0 则随之改变，V_0 与 υ 成线性关系，υ 减小时 V_0 也减小，如图(c)所示。当 υ 低于某个频

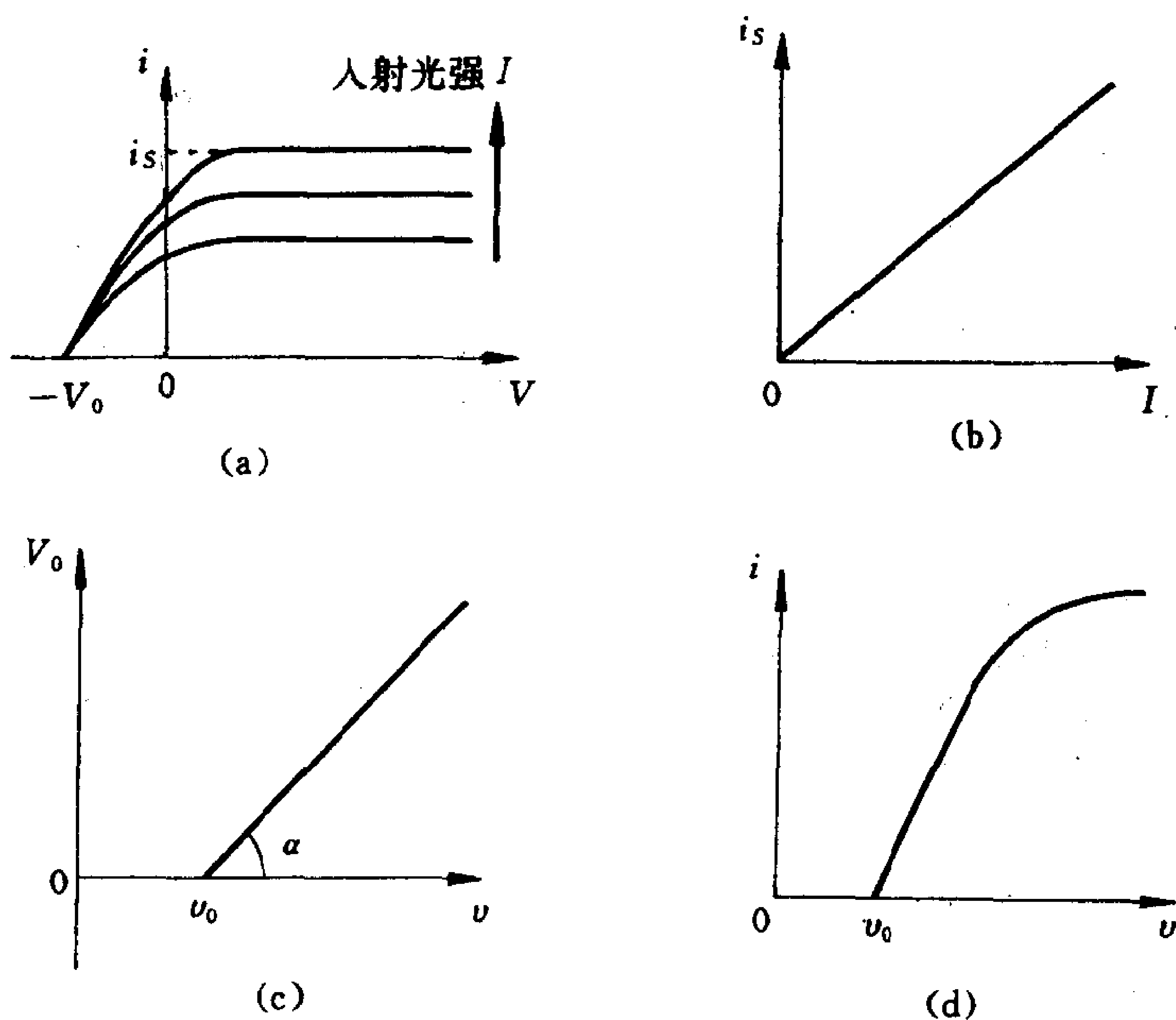


图 1.4-4　光电效应的实验规律

率 υ_0 时，V_0 减小到零，在这情况下无论入射光强多大，也无论光照时间多长，都不再发生光电效应，如图(d)所示，表明光电子从入射光获得的能量与入射光的频率密切相关。频率 υ_0 称为光电效应的临界截止频率，它是阴极上感光金属物质的属性，与入射光强无关。

(4)当光束照射到阴极上，只要入射光的频率大于临界截止频率，则无论光强如何微弱，几乎在开始照射的同时就有光电子从阴极逸出，实际上观测不到时间弛豫(弛豫时间不会超过 10^{-9}秒)。

光的波动理论完全无法解释上述实验规律。按照光的波动理论，入射光波照射在金属上连续地输送能量，而金属中的电子作受迫振动从光波连续地吸收能量直到振幅足够大而逸出金属表面，

电子在单位时间内获得的能量应与入射光强成正比而与光的频率高低无关，任意频率的光波入射都能产生光电效应。另外，光电子的能量积累需要时间，入射光强大则电子能量积累的时间短，光强小则能量积累的时间长。实验上可以做得入射光强小到（若按光的波动理论估算）使光电子能量积累到逸出金属表面的时间弛豫达几十分钟甚至超过一小时。

1905 年爱因斯坦将普朗克的量子假设予以发展后应用到光电效应问题上。他提出：光不仅在被发射和被吸收这样的瞬时过程中表现出量子性，而且在空间传播的过程中始终具有量子性，光的能量在本质上就是一份一份地集中着；每一份能量是相应单色光波的能量最小单位，它等于

$$E=h\upsilon=\hbar\omega \tag{1.4-17}$$

式中 υ（或 ω）是单色光波的频率（或角频率），h（或$\hbar$）是普朗克常数。光是一种物质，携带能量为 E[由式(1.4-17)决定]的那一份光被爱因斯坦称为光量子，1926 年由刘易斯(G. N. Lewis)定名为光子。

按照爱因斯坦的光量子论，光电效应中当光束照射到金属上，光量子一个一个地打在金属的表面，会发生光量子与金属中电子的碰撞，电子要么吸收一个光量子，要么完全不吸收。如果电子吸收一个光量子，则有

$$h\upsilon=A+\frac{1}{2}m\,v_0{}^2=A+eV_0 \tag{1.4-18}$$

式中 A 是金属的脱出功，v_0 为光电子逸出金属表面时的初始速率，V_0 为临界遏止电压。上式称为光电效应的爱因斯坦公式，它完全解释了光电效应的上述所有实验结果。入射光强大表明光量子流密度大，于是在单位时间内金属中吸收光量子的电子数目多，从而饱和光电流强度大；但是无论光量子流密度的大小如何，一个电子只吸收一个光量子，故一个电子获得的能量与入射光强无关，而与光的频率成正比。式(1.4-18)直接指出临界遏止电压 V_0 与入射

光的频率 υ 成线性关系；当 υ 降低趋于临界截止频率 υ_0 时，V_0 趋于零，$h\upsilon_0=A$，得知 $\upsilon_0=\frac{A}{h}$ 与金属物质的属性有关；而若 $\upsilon<\upsilon_0$，光量子的能量 $h\upsilon<A$，金属中电子吸收光量子后获得的能量小于金属的脱出功，不能逸出金属表面，所以光电效应不能发生。另外，光量子与电子之间的碰撞是瞬时的，因此产生光电效应的弛豫时间极短。

1916 年密立根用精密的实验证实了爱因斯坦公式(1.4-18)。密立根采用锂、钠、钾、镁、铝及铜等金属作阴极表面涂层，得到临界遏止电压与入射光频率之间严格的线性关系(对于金属钠，如图

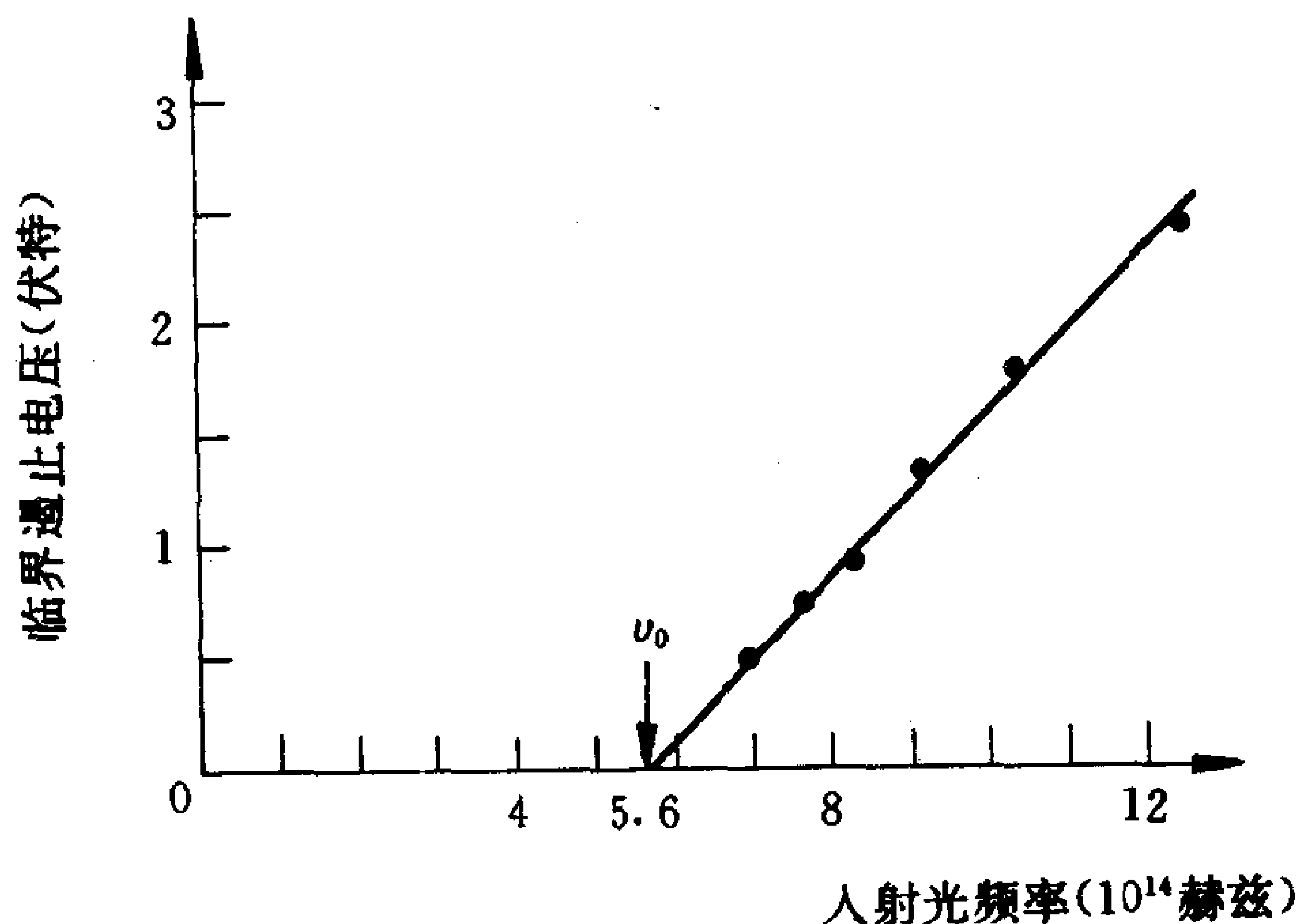


图 1.4-5　对于金属钠，临界遏止电压与入射光频率之间关系的密立根实验测量结果

1.4-5 所示)；并且，由直线的斜率(等于$\frac{h}{e}$)测得普朗克常数 h 的值为 6.56×10^{-34}焦耳·秒，与普朗克从黑体辐射实验中得到的 h 值很好地符合。这样，确认了爱因斯坦的光量子论应用于光电效应获得完全成功。

1916 年爱因斯坦又首次指出：光量子不仅有能量，而且有动量，其动量的大小 p 与相应平面单色光波的波长 λ 之间有关系式

$$p=\frac{h\upsilon}{c}=\frac{h}{\lambda} \tag{1.4-19}$$

注意到平面单色光波的波长 λ 与波矢 $\boldsymbol{k}$ 的大小之间的关系式是 $k=\frac{2\pi}{\lambda}$，波矢的方向与波面的法向一致，即光量子的动量方向，因此上式应写成

$$\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k} \tag{1.4-20}$$

式(1.4-17)和式(1.4-20)统称为光的波粒二象性的爱因斯坦关系式。

整个电磁辐射谱的频率(波长、波数)与光量子能量之间的对应关系如图 1.4-6 所示。

1.4-3　X 射线的康普顿散射

1922 年康普顿在 X 射线散射实验中，将单色 X 射线投射到石墨上，如图 1.4-7 所示意，发现沿不同方向散射的 X 射线都包含有两种不同波长的成分：一种的波长与入射 X 射线的波长相同；另一种的波长则比入射 X 射线的波长更长，并且波长的改变量与散射角有确定的关系，随散射角增大而增加。这个实验现象应用光的波动理论无法解释。按照经典电磁理论，当电磁波入射物质，迫使物质原子内的电子以入射波的频率振动，振动着的电子将沿各个方向发射与入射波同频率的电磁波，即散射波只具有与入射波相同的波长。1923 年康普顿应用爱因斯坦的光量子论对这个现象作出了圆满的解释，因而通常将 X 射线散射后波长增大的现象称为康普顿效应。

康普顿将 X 射线入射的物质原子内的电子看成是自由和静止的；将 X 射线被物质散射看作是 X 射线束的光量子与散射物质中的自由电子之间的碰撞过程，过程中体系的能量和动量都守恒。如图 1.4-8 所示。由于 X 射线的波长很短，光量子的能量与电子的

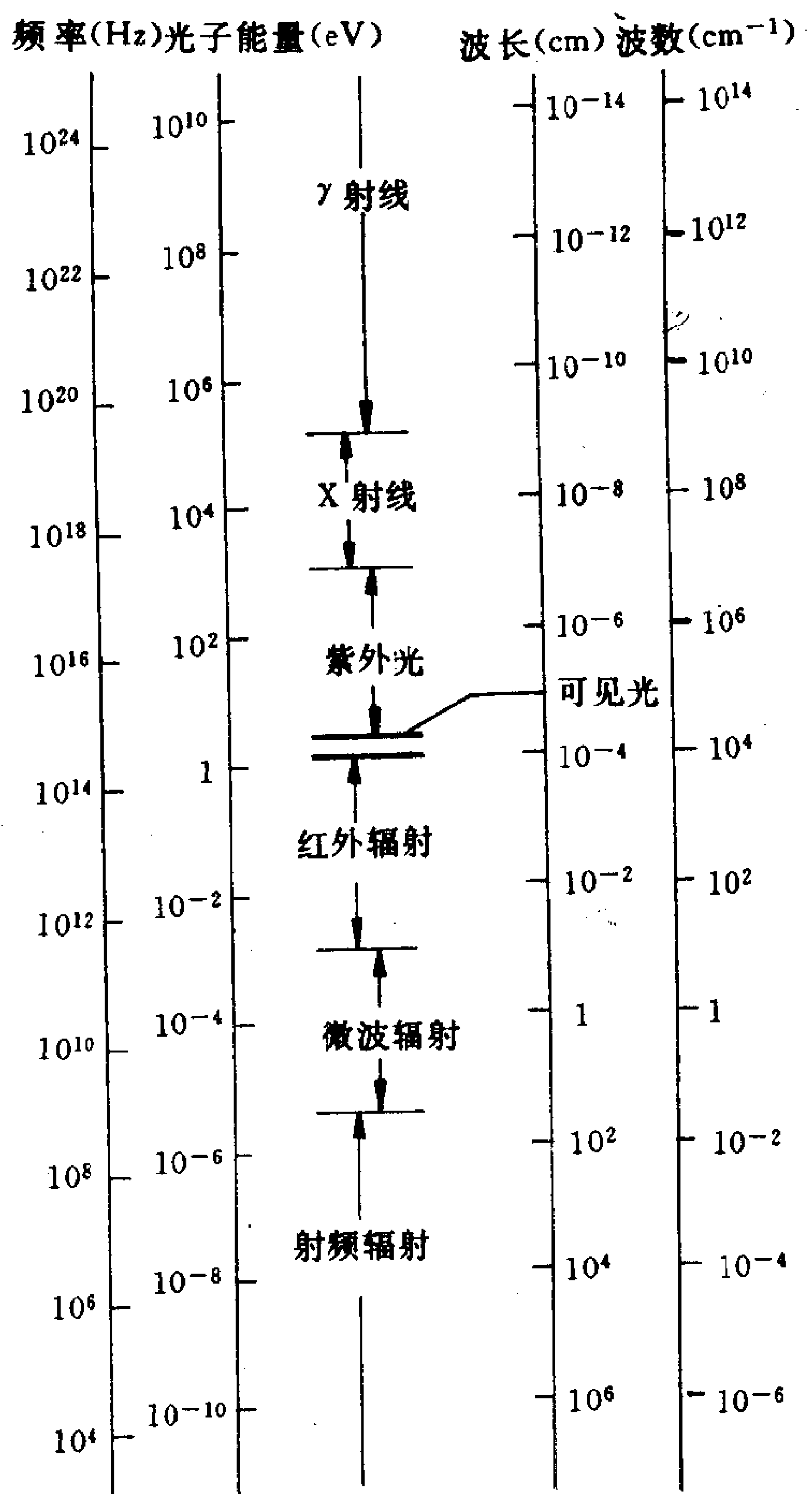


图 1.4-6　电磁辐射谱

静能可以相比，故两者碰撞的能量守恒和动量守恒定律须应用相对论性的公式来表述，即

$$h\nu+mc^2=h\nu'+\frac{mc^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} \tag{1.4-21}$$

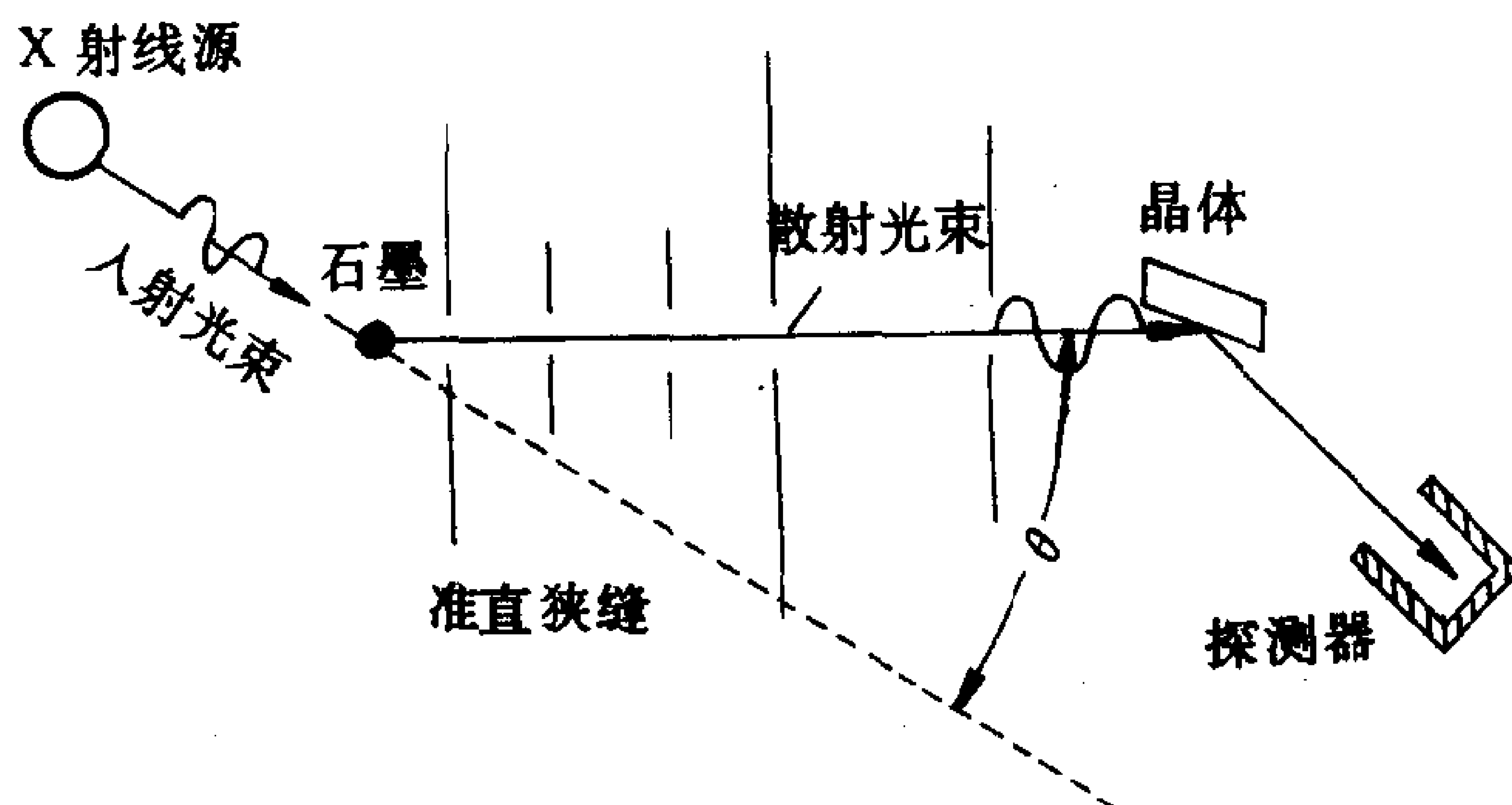


图 1.4-7　康普顿 X 射线散射的实验装置示意图

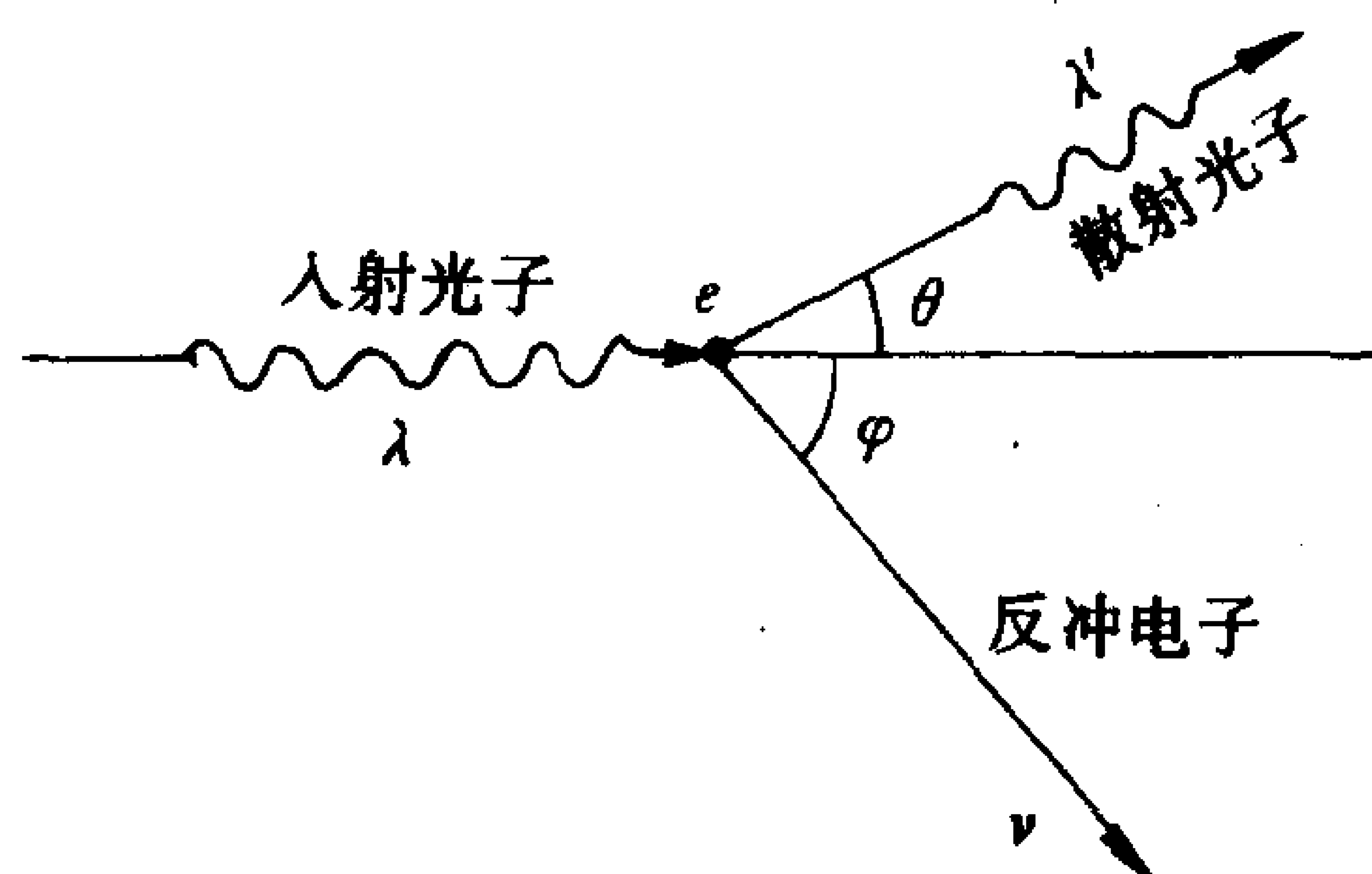


图 1.4-8　光量子被自由电子散射

和

$$\frac{h}{\lambda}=\frac{h}{\lambda'}\cos\theta+\frac{mv}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\cos\varphi \qquad (1.4\text{-}22)$$

$$0=\frac{h}{\lambda'}\sin\theta-\frac{mv}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\sin\varphi \qquad (1.4\text{-}23)$$

式中 m 是电子的静止质量，v 是电子的反冲速率。将上面三式联立消去变量 φ 和 v，并注意到 X 射线的频率 ν 和波长 λ 之间有关系式 $\nu=\frac{c}{\lambda}$，于是得到

$$\Delta\nu=\nu-\nu'=\frac{h}{mc^2}\nu\nu'(1-\cos\theta) \qquad (1.4\text{-}24)$$

即有

$$\Delta\lambda=\lambda'-\lambda=\frac{h}{mc}(1-\cos\theta) \qquad (1.4\text{-}25)$$

式中记

$$\lambda_c=\frac{h}{mc}=2.426\times10^{-12}\text{米} \qquad (1.4\text{-}26)$$

称为电子的康普顿波长，是表征电子相对论性量子性质的一个常量，则式(1.4-25)写成

$$\Delta\lambda=\lambda'-\lambda=\lambda_c(1-\cos\theta) \qquad (1.4\text{-}27)$$

上式表明，X 射线散射后波长的改变量 $\Delta\lambda$ 与入射 X 射线的波长无关，也与散射物质无关，只随散射角 θ 的增大而增加。上式称为 X 射线散射的康普顿公式。由式(1.4-24)还可以推得散射后光量子的能量表示式为

$$h\nu'=\frac{mc^2}{\frac{1}{\gamma}+(1-\cos\theta)}, \qquad \gamma\equiv\frac{h\nu}{mc^2} \qquad (1.4\text{-}28)$$

代回式(1.4-21)，又推得反冲电子的动能为

$$E_K=h\nu-h\nu'=\frac{h\nu}{1+\frac{1}{\gamma(1-\cos\theta)}} \qquad (1.4\text{-}29)$$

康普顿为了定量地验证式(1.4-25)，再次进行了 X 射线对石墨的散射实验。图 1.4-9示出了用钼的 K_α 线($\lambda=0.7126$Å)作为

入射 X 射线被石墨散射后在四个不同散射角 θ 上测到的散射线。例如对于 $\theta=90°$ 的情形，理论公式预言 $\Delta\lambda=\frac{h}{mc}$，其值由式(1.4-26)示出，实验测得 $\Delta\lambda=0.0243\text{Å}$，理论与实验结果完全一致。另一方面，1923 年博特(W. Bothe)和威尔逊(C. T. R. Wilson)观测到康普顿效应中的反冲电子；1925 年博特和盖革证实，散射光量子和反冲电子是同时出现的；1927 年布勒斯(A. A. Bless)实验测定反冲电子的能量，结果与理论推得的式(1.4-29)完全一致。这些，决定性地证明了光量子论的正确性。光量子具有一定的运动质量、能量和动量，并且在与电子的单个碰撞事件中，严格遵从能量守恒定律和动量守恒定律。

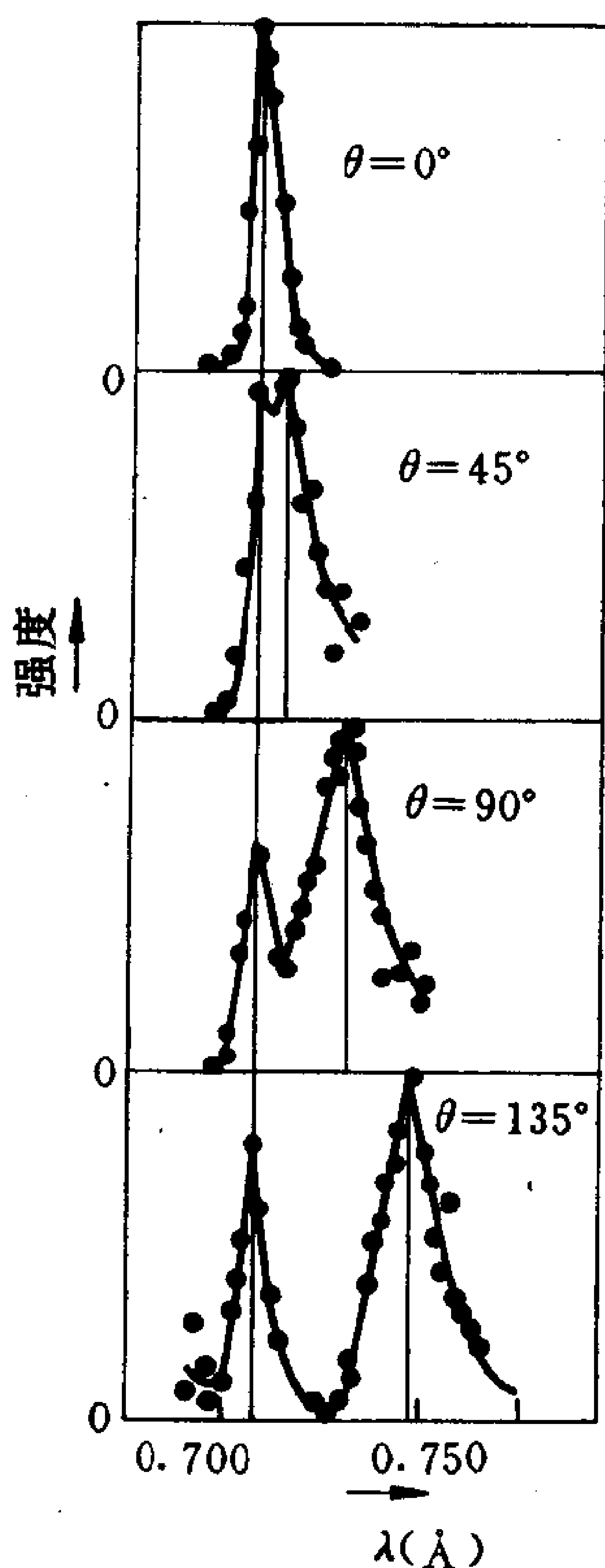


图 1.4-9　钼 K_α 线被石墨散射，康普顿得到的实验结果

至于说散射的 X 射线中包含有与入射线波长相同的成分，那是由于散射物质原子的内层还有多个电子的缘故。原子内层的电子(特别是重原子内层的电子)受束缚较紧，不能看成是自由电子，入射的光量子若是与这种电子碰撞，则实际上是在与一个质量很大的原子作弹性碰撞，在式(1.4-25)若用原子质量 M 替代电子质量 m，有 $\Delta\lambda\simeq0$。另外，原子内最外层的电子事实上也并不是静止的。这导致散射的 X 射线谱

随散射物质不同会有变化，反映出不同元素原子内的外层电子处于不同的运动状态。由散射X射线谱的轮廓可以测定原子内外层电子的动量分布。

如果光量子是与高能电子碰撞，则情况会反过来，高能电子将一部分能量转给光量子，使散射X射线的频率变高，波长变短，这称为逆康普顿效应。圆型加速器中的高能电子会产生同步辐射，而同步辐射的光量子又会与高能电子碰撞，引起逆康普顿效应。

康普顿效应与光电效应都是由入射光量子与靶电子碰撞而引起的，但前者属于光量子与自由电子相互作用的效应，而后者属于光量子与束缚电子相互作用的效应(对自由电子无法产生光电效应)。光量子与物质相互作用的这两种效应各有一定的发生几率，其大小随物质的不同而不同，也与入射光量子的能量大小有关。一般说来，入射光量子的能量较小则发生光电效应的几率较大；若入射光量子的能量大，康普顿效应的发生几率就可能超过光电效应。当光量子的能量大于电子静止质量的两倍(1.022MeV)时，还可能发生电子偶效应——光量子在原子的核附近转化为一对正、负电子。其次，光量子与电子碰撞还可能引起其它一些效应，例如使原子、分子中的电子激发(但没有电离)等。这些效应都确凿地揭示出光的量子性。

但是，大量实验现象仍然明确肯定光具有波动性。正是劳厄于1912年提出的X射线晶体衍射实验证实了X射线是波长很短的电磁波；在康普顿散射实验中，也仍是利用晶体衍射方法测定散射X射线的波长。爱因斯坦的光量子论明确指出：一列平面单色光中，光量子的能量和动量分别是由这列光波的频率和波矢按照爱因斯坦关系式(1.4-17)和式(1.4-20)来确定的。这表明，光既不是狭隘意义上的波，也不是经典意义上的粒子流，光具有波粒二象性。光是由光量子组成的，但是由于普朗克常数极小，频率不十分高的光量子的能量和动量很小，在通常很多场合中单个光量子难以显示出可观测的效应，看到的是大量光量子的统计行为，即

光的波动性；但是在另一些场合，特别是在涉及光的发射、吸收和散射等过程中，单个光量子产生的效应会明显地呈现出来，并且可以期望，光的频率越高（波长越短），光的粒子性（量子性）将越明显。

§1.5 原子态的量子化

在已经说明了光具有波粒二象性之后、接着再说明实物粒子具有波粒二象性之前，本节叙述原子态的量子化。目的是介绍原子内部运动的一个由实验有力揭示甚至被实验直接证实的特性，指出应用物理经典概念和理论来解释这个特性是失败的。因此，在原子物理学的发展史上，人们必定要寻求物理新思想，注意到电子的波粒二象性。

1.5-1 原子光谱的实验规律

由原子的核式结构，但若按照经典理论，为了保持原子的稳定性，就必须设想原子内的电子绕核作圆周(或椭圆)运动。由于匀速率圆周运动是加速运动，而电子作加速运动将会发射电磁波。如果电子圆周运动的周期是T，则发射的电磁波的周期也是T，即频率$\upsilon=1/T$。原子随着不断发射电磁波而消耗能量，使得电子运动的轨道半径连续不断地变小，因而运动周期不断地减小。最后，原子内的电子会很快被吸引到达核上；而在这过程中，原子发射电磁波的频率会不断地增大，频谱应该是连续的。然而事实上，原子确实是稳定地存在着。并且，通常原子内的电子在核的周围是处于无辐射状态；当原子处于激发态时会发射光辐射，但原子的光谱不是连续的，而是线状的分立谱。

1. 氢原子光谱

氢原子光谱可以这样得到：将放电管抽空后充以微量的氢气，就构成了氢放电管；再在两电极上加上数千伏的电压，使管内放

电，在放电管的窗口处利用摄谱仪就可以摄得氢原子在可见和近紫外区域的发射光谱。另外，太阳和其它恒星也发射氢光谱。实验观测到氢原子光谱是线状谱，谱线有一定的位置（即有确定的波长值），彼此之间分立但排列得非常有规则。

人们已经找出了氢原子光谱的实验规律。最早是1885年巴耳末（J. J. Balmer）发现，当时已经观测到的氢原子光谱线的波长可以简单地表示为

$$\lambda=B\frac{n^2}{n^2-2^2},\qquad n=3,4,5,6,\cdots \tag{1.5-1}$$

式中 $B=3646\,\text{Å}$。谱线若用波数表示，定义波数 $\tilde{\upsilon}$ 为波长 λ 的倒数，即

$$\tilde{\upsilon}=\frac{1}{\lambda}=\frac{\upsilon}{c} \tag{1.5-2}$$

则有

$$\tilde{\upsilon}=R_H\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{n^2}\right),\qquad n=3,4,5,6,\cdots \tag{1.5-3}$$

式中 R_H 称为氢原子的里德伯（J. R. Rydberg）常数，其值实验测得近似为

$$R_H=1.0967758\times10^7\ \text{米}^{-1} \tag{1.5-4}$$

氢原子光谱中由式(1.5-3)表示的这一组谱线就称为巴耳末线系。这个线系的谱线基本上都分布在可见区，其中最著名的是红色 H_α 线（$n=3$，$\tilde{\upsilon}=0.1523321\times10^7$ 米$^{-1}$，相应于在空气中波长 $\lambda=6563\,\text{Å}$）。随着 n 的增大，谱线的波数越来越大（波长越来越短），而相邻谱线的间隔越来越小，当 $n\to\infty$，$\tilde{\upsilon}_\infty\to\frac{R_H}{4}=0.2741940\times10^7$ 米$^{-1}$，是这个线系的极限谱线的波数（相应于波长 $\lambda=3646\,\text{Å}$）。图1.5-1是巴耳末线系的示意图。

到了20世纪，又相继在紫外区和红外区发现了氢原子光谱的其它线系。1916年，在紫外区发现有一个线系，称为赖曼（T. Lyman）线系，其波数表示式为

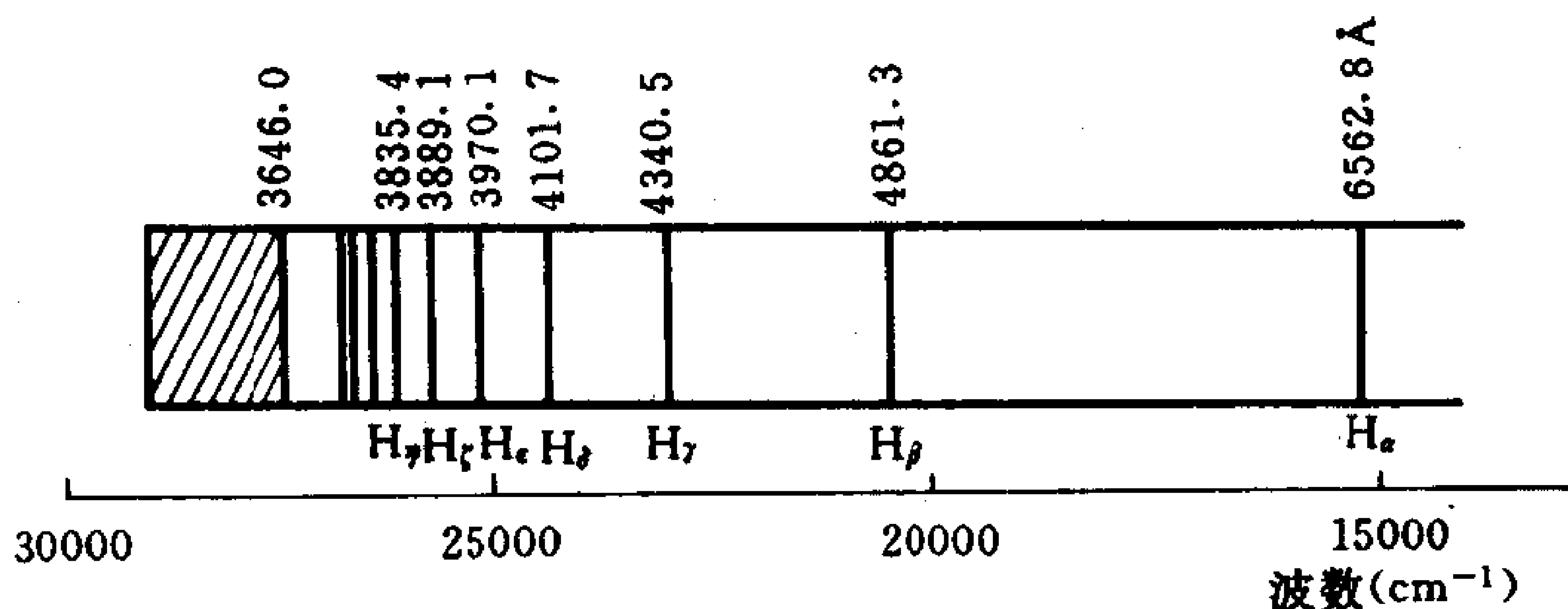


图 1.5-1　氢原子光谱巴耳末线系示意图

$$\tilde{\nu}=R_H(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{n^2}),\qquad n=2,3,4,5,\cdots \qquad (1.5\text{-}5)$$

在红外区,1908 年发现帕邢(F. Paschen)线系,其波数表示式为

$$\tilde{\nu}=R_H(\frac{1}{3^2}-\frac{1}{n^2}),\qquad n=4,5,6,\cdots \qquad (1.5\text{-}6)$$

1922 年发现布喇开(F. Brackett)线系

$$\tilde{\nu}=R_H(\frac{1}{4^2}-\frac{1}{n^2}),\qquad n=5,6,7,\cdots \qquad (1.5\text{-}7)$$

1924 年发现普芳德(H. A. Pfund)线系

$$\tilde{\nu}=R_H(\frac{1}{5^2}-\frac{1}{n^2}),\qquad n=6,7,8,\cdots \qquad (1.5\text{-}8)$$

上面诸式中的 R_H 同是由式(1.5-4)所示的氢原子里德伯常数。这样,逐渐地确认了氢原子的光谱是由许多线系组成,各个线系的谱线的波数满足一个普遍表示式

$$\tilde{\nu}=R_H(\frac{1}{k^2}-\frac{1}{n^2}),\qquad \begin{matrix} k=1,2,3,4,5,\cdots \\ n=k+1,k+2,k+3,\cdots \end{matrix} \qquad (1.5\text{-}9)$$

式中,$k=1,2,3,4,5,\cdots$分别代表各个线系;对于一个确定的线系,k 取一个确定值,$n=k+1,k+2,k+3,\cdots$对应于这个线系中的各条谱线。表示式(1.5-9)称为广义巴尔末公式,它与实验观测结果符合得很好,相当精确地反映了氢原子光谱的实验规律。

2. 类氢离子的光谱

类氢离子(例如一次电离的氦离子He^+、二次电离的锂离子Li^{++}、三次电离的铍离子Be^{+++}等)核外只有一个电子,这类似于氢原子,但核的电荷数 $Z>1$,核的质量数 $A>1$,这又不同于氢原子。

早在 1897 年毕克林(E. C. Pickering)在观测船舻座ζ星的光谱中发现了氦离子He^+的一个线系,后来称为毕克林线系,如图 1.5-2 所示,其谱线的波数表示为

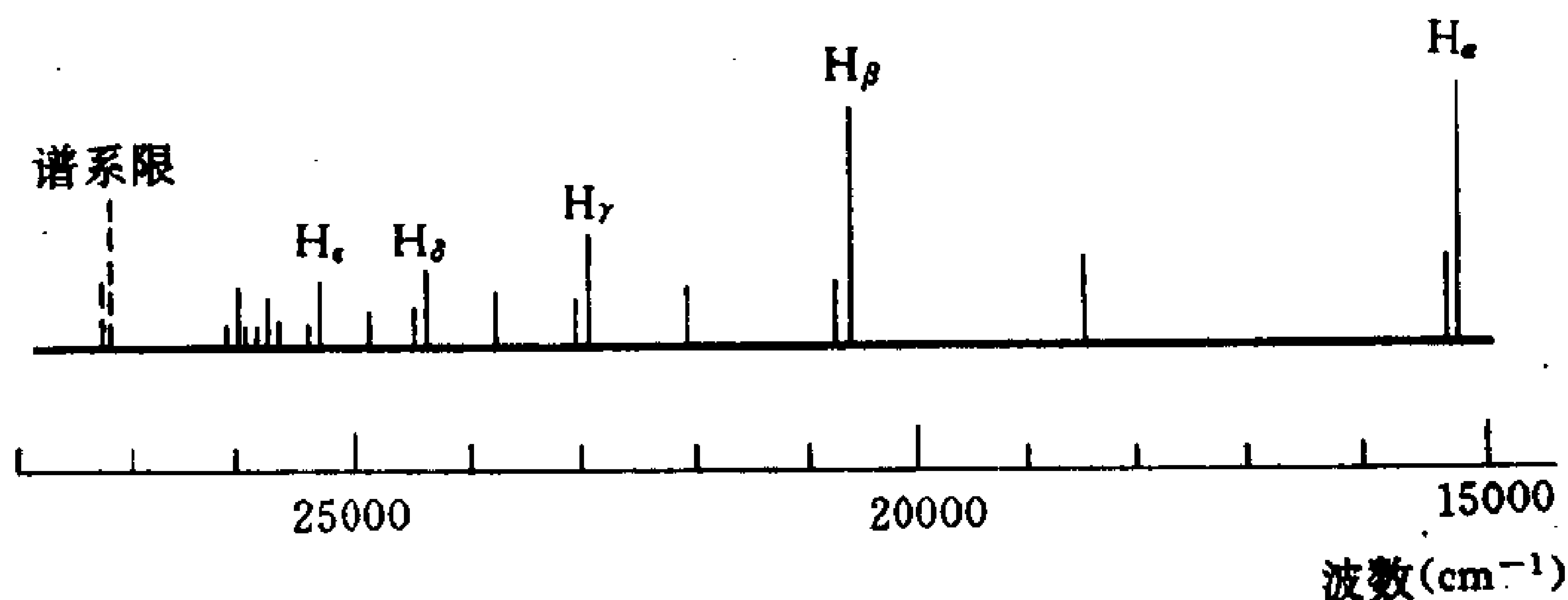


图 1.5-2 He^+光谱的毕克林线系及其与氢原子巴耳末线系的比较

$$\bar{\nu}=4R_{He}\left(\frac{1}{4^2}-\frac{1}{n^2}\right)$$
$$=R_{He}\left[\frac{1}{2^2}-\frac{1}{\left(\frac{n}{2}\right)^2}\right],\qquad n=5,6,7,\cdots \tag{1.5-10}$$

式中,里德伯常数 R_{He}的值实验测定近似为

$$R_{He}=1.0972227\times10^7\ 米^{-1} \tag{1.5-11}$$

它稍大于氢原子的里德伯常数 R_H 式(1.5-4)。

此后,又陆续观测到了He^+光谱的其它线系[福勒线系($k=3$)、第一赖曼线系和第二赖曼线系($k=1$ 和 2)等,见式(1.5-12)],

并且还发现了另外的类氢离子(Li^{++}、Be^{+++}等)光谱的各个线系。每种类氢离子的光谱线的波数总可以表示为

$$\tilde{\nu}=Z^2R\left(\frac{1}{k^2}-\frac{1}{n^2}\right),\quad \begin{array}{l}k=1,2,3,4,\cdots\\ n=k+1,k+2,k+3,\cdots\end{array} \tag{1.5-12}$$

式中 Z 是类氢离子的核的电荷数,R 是类氢离子的里德伯常数,其值总比氢的 R_H 稍大,并且随不同类氢离子的核的质量不同而略有差异。

3. 碱金属原子的光谱

碱金属元素包括锂(Li,$Z=3$)、钠(Na,$Z=11$)、钾(K,$Z=19$)、铷(Rb,$Z=37$)、铯(Cs,$Z=55$)和钫(Fr,$Z=87$)等元素。从化学上看,它们都是金属性极强的一价元素。从原子内部的结构来看,这类元素的原子是一类多电子原子,原子的最外层都有一个电子与原子核结合得较松,容易电离,它称为价电子;原子内其余的 $Z-1$ 个电子分布在较内层,与原子核结合得较紧,和原子核一起形成一个稳固的集团,称为原子实,所带净电荷是 $+e$。因此,碱金属原子可以看作是由一个稳固的原子实和其外围的一个价电子组成的体系。这里所说碱金属原子的光谱,是指价电子在围绕原子实运动中发射的光谱。

实验发现,碱金属原子的光谱也分成若干线系。一般观测到的有四个线系:主线系、第一辅线系(又称为漫线系)、第二辅线系(又称为锐线系)和柏格曼(A. Bergmann)线系(又称为基线系)。图 1.5-3 示出了锂原子光谱的这四个线系。别的碱金属元素也有类似的原子光谱线系,只是相应谱线的波长不同。例如锂的主线系的第一条线是红线,波长 $\lambda=6708\,\text{Å}$,而钠的主线系的第一条线就是著名的黄线,波长 $\lambda=5893\,\text{Å}$,钾的主线系第一条线的波长 $\lambda=7680\,\text{Å}$。里德伯于 1896 年总结出各个碱金属元素的原子光谱各线系的波数的表示式。对于锂原子,四个线系的波数的表示式分别为

主线系 $\quad\tilde{\nu}=R_{\text{Li}}\left[\frac{1}{(2-\Delta_s)^2}-\frac{1}{(n-\Delta_p)^2}\right],\quad n=2,3,4,\cdots$

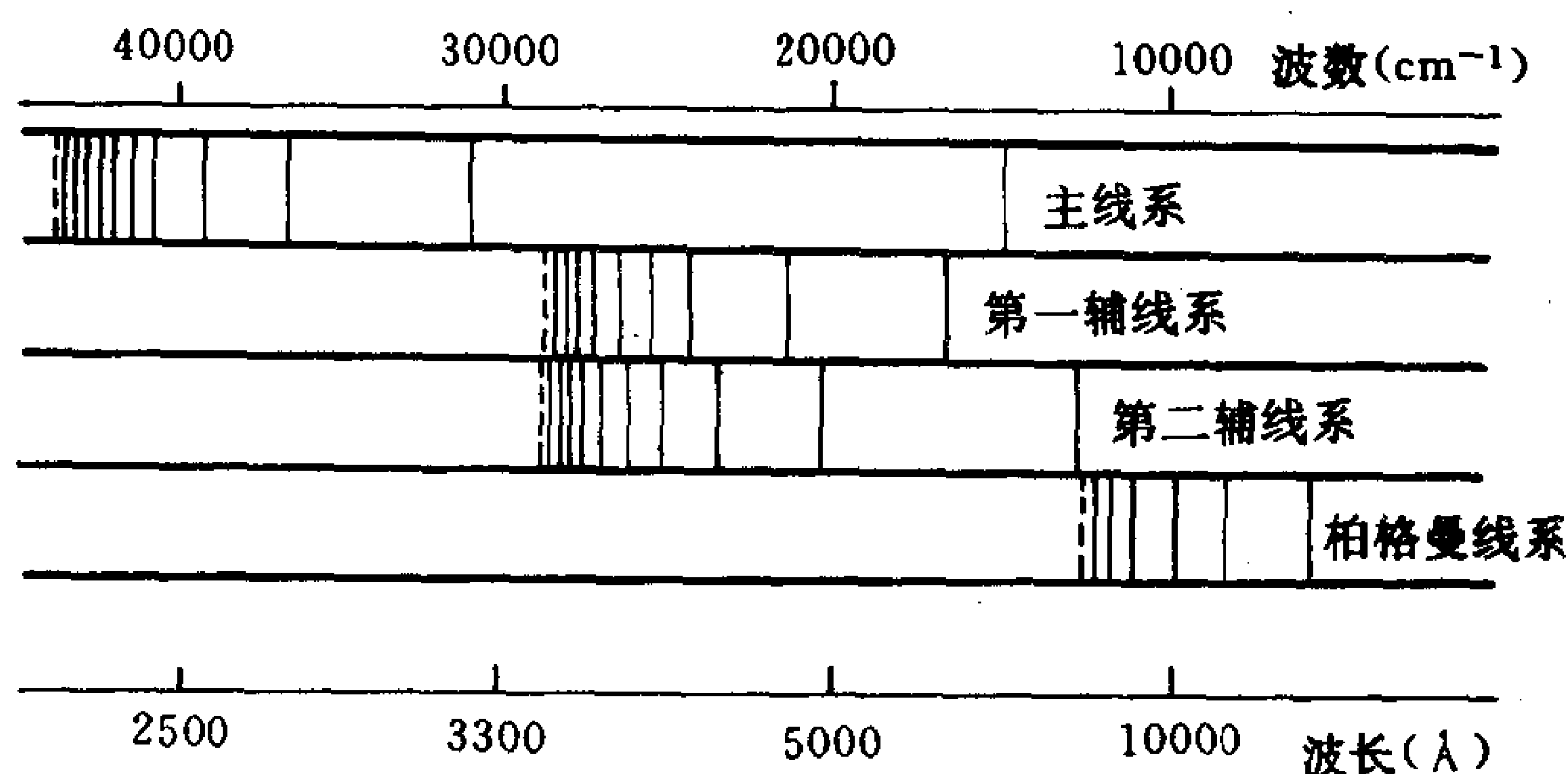


图 1.5-3　锂原子光谱的四个线系

$$\text{第一辅线系}\quad \tilde{\nu}=R_{\mathrm{Li}}\left[\frac{1}{(2-\Delta_p)^2}-\frac{1}{(n-\Delta_d)^2}\right],\quad n=3,4,5,\cdots$$

$$\text{第二辅线系}\quad \tilde{\nu}=R_{\mathrm{Li}}\left[\frac{1}{(2-\Delta_p)^2}-\frac{1}{(n-\Delta_s)^2}\right],\quad n=3,4,5,\cdots$$

$$\text{柏格曼线系}\quad \tilde{\nu}=R_{\mathrm{Li}}\left[\frac{1}{(3-\Delta_d)^2}-\frac{1}{(n-\Delta_f)^2}\right],\quad n=4,5,6,\cdots$$

(1.5-13)

对于钠原子，四个线系的波数的表示式为

$$\text{主线系}\quad \tilde{\nu}=R_{\mathrm{Na}}\left[\frac{1}{(3-\Delta_s)^2}-\frac{1}{(n-\Delta_p)^2}\right],\quad n=3,4,5,\cdots$$

$$\text{第一辅线系}\quad \tilde{\nu}=R_{\mathrm{Na}}\left[\frac{1}{(3-\Delta_p)^2}-\frac{1}{(n-\Delta_d)^2}\right],\quad n=3,4,5,\cdots$$

$$\text{第二辅线系}\quad \tilde{\nu}=R_{\mathrm{Na}}\left[\frac{1}{(3-\Delta_p)^2}-\frac{1}{(n-\Delta_s)^2}\right],\quad n=4,5,6,\cdots$$

$$\text{柏格曼线系}\quad \tilde{\nu}=R_{\mathrm{Na}}\left[\frac{1}{(3-\Delta_d)^2}-\frac{1}{(n-\Delta_f)^2}\right],\quad n=4,5,6,\cdots$$

(1.5-14)

上述诸式中，碱金属原子的里德伯常数的值比氢原子的里德伯常数 R_H 的值[如式(1.5-4)所示]稍大，并且不同碱金属原子的里德伯常数的值也略有不同。例如 $R_{\mathrm{Li}}=1.09729\times10^7$ 米$^{-1}$，$R_{\mathrm{Na}}=$

1.09735×10^7 米$^{-1}$。Δ_s、Δ_p、Δ_d 和 Δ_f 等分别是不同大小的修正值，并且不同碱金属原子的 Δ_l(l 代表 s、p、d 和 f 等)值也不相同。例如对于锂原子，$\Delta_s=0.41$，$\Delta_p=0.04$，$\Delta_d=0.001$，$\Delta_f\simeq0$；对于钠原子，$\Delta_s=1.37$，$\Delta_p=0.88$，$\Delta_d=0.01$，$\Delta_f\simeq0$。

1908 年里兹(W. Ritz)在概括多种元素原子光谱的实验规律后，提出了一个重要的原则：并合原则，指出所有元素原子光谱的每一个线系谱线的波数有一般的表示形式，都可写成相应的两个光谱项之差，即

$$\tilde{\nu}=T_k-T_n \tag{1.5-15}$$

例如，氢原子、类氢离子和碱金属原子的光谱项分别是

$$T_n=\frac{R_H}{n^2},\qquad n=1,2,3,\cdots \tag{1.5-16}$$

$$T_n=\frac{Z^2R}{n^2},\qquad n=1,2,3,\cdots \tag{1.5-17}$$

和

$$T_n=\frac{R}{(n-\Delta)^2},\qquad \begin{matrix} n=k,k+1,k+2,\cdots \\ (k\ \text{为正整数},\geqslant2)\end{matrix} \tag{1.5-18}$$

里兹并合原则是各种元素原子光谱的最一般化的规律。

1.5-2 玻尔的氢原子量子论

玻尔(N. Bohr)于 1913 年在原子结构的核式模型的基础上，仍应用经典力学但加上两条量子假设，建立了他的氢原子量子论，可以满意地解释氢原子光谱的实验规律。

玻尔提出的两条量子假设是：

(1)原子内部运动只可能存在一些不连续的稳定状态，这些稳定状态各对应有一定的能量 E_1、E_2、$E_3\cdots$。原子的每一个具有确定能量的稳定状态称为原子的一个定态。原子内处于定态下运动的电子虽然有加速度，也不会发射辐射。原子能量的改变，是由于吸收或发射辐射的结果，或是由于碰撞的结果，只能通过从一个定态到另一个定态的跃迁来产生，不能任意连续地改变。

(2)原子当从一个能量为 E_n 的定态跃迁到另一个能量为 E_k

的定态，它发射或吸收单色辐射，其频率 υ_{kn}决定于关系式

$$\upsilon_{kn}=\frac{|E_k-E_n|}{h} \tag{1.5-19}$$

式中 h 是普朗克常数。第一条假设称为原子定态假设，第二条假设称为玻尔频率条件。从原子光谱的实验规律与普朗克-爱因斯坦的光量子论这两方面结合起来看，这两条假设是十分自然和合情合理的，但它与物理学的经典概念和理论显然有着尖锐的矛盾。

玻尔假设氢原子（这里包括类氢离子）内核静止不动，电子绕核作匀速圆周运动，两者由静电库仑吸引力相联系。应用牛顿定律，有

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r^2}=m\frac{v^2}{r} \tag{1.5-20}$$

式中 Z 是核的电荷数（氢原子的核 $Z=1$），m 是电子的质量，v 和 r 分别表示电子绕核作匀速圆周运动的速率和半径。由上式可知电子的动能为

$$E_K=\frac{1}{2}mv^2=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{2r} \tag{1.5-21}$$

体系的势能为（定 $r\to\infty$处的势能值为零）

$$E_P=-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r} \tag{1.5-22}$$

于是原子的能量为

$$E=E_K+E_P=-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{2r} \tag{1.5-23}$$

按照玻尔的量子假设一，原子内部的运动只可能处于一些分立的定态，这些分立定态的能量取值是不连续的。这就是指：原子内电子绕核运动只允许存在一些半径分立的圆周轨道；由式(1.5-23)看出，电子圆周轨道的半径分立直接对应着原子的能量取值不连续。电子圆周轨道的半径究竟只能取哪些量子化的值，玻尔当时是应用他提出的所谓对应原理推出的。这相当于在玻尔的量子假设一中还附加上确定原子定态的量子化条件

$$\oint p\mathrm{d}q=nh,\qquad n=1,2,3,\cdots \tag{1.5-24}$$

式中 q 和 p 分别是电子圆周运动的广义坐标和相应动量，h 是普朗克常数。采用平面极坐标系，记电子的角坐标为 φ，相应角动量为 p_φ，因为 p_φ是守恒量，则上式为

$$p_\varphi=n\frac{h}{2\pi},\qquad n=1,2,3,\cdots \tag{1.5-25}$$

上式表明，电子圆周运动在符合经典力学的所有可能轨道中，只有角动量为$\frac{h}{2\pi}$的整数倍的圆周运动轨道才真正允许存在。这称为角动量量子化，$\frac{h}{2\pi}=\hbar$是原子角动量的基本单元。式(1.5-25)称为玻尔轨道量子化条件。

因为电子圆周运动的角动量 $p_\varphi=mvr$，将式(1.5-25)和式(1.5-20)联立，就得到电子圆周运动轨道半径的允许取值为

$$r_n=\frac{4\pi\varepsilon_0h^2n^2}{4\pi^2me^2Z},\qquad n=1,2,3\cdots \tag{1.5-26}$$

可见，r_n 取一系列分立的值，它正比于 n^2 而反比于 Z。代回式(1.5-23)，又得到原子定态的能量为

$$E_n=-\frac{2\pi^2me^4Z^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2h^2n^2},\qquad n=1,2,3\cdots \tag{1.5-27}$$

可以看出，E_n 取值是不连续的，它反比于 n^2，又正比于 Z^2。上两式表明，原子内部运动状态和相应能量是量子化的。$n=1,2,3\cdots$，称为量子数。原子所有量子化定态的能量取值集合构成一个分立的能谱，其每一个分立的能量又称为一个能级。由量子数 n 所表征的第 n 能级 E_n 对应着电子以半径 r_n[式(1.5-26)所示]绕核作圆周运动，它就是原子内部运动的第 n 个量子化定态。

能量最低的那个定态称为基态，其余的定态依其能量自低到高的顺序分别称为第一、二、三……激发态。能量 $E>0$ 的定态则是电离态。由式(1.5-27)知，氢原子($Z=1$)基态的能量由量子数 $n=1$表征，为

$$E_1^{(H)}=-\frac{2\pi^2me^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2h^2}$$

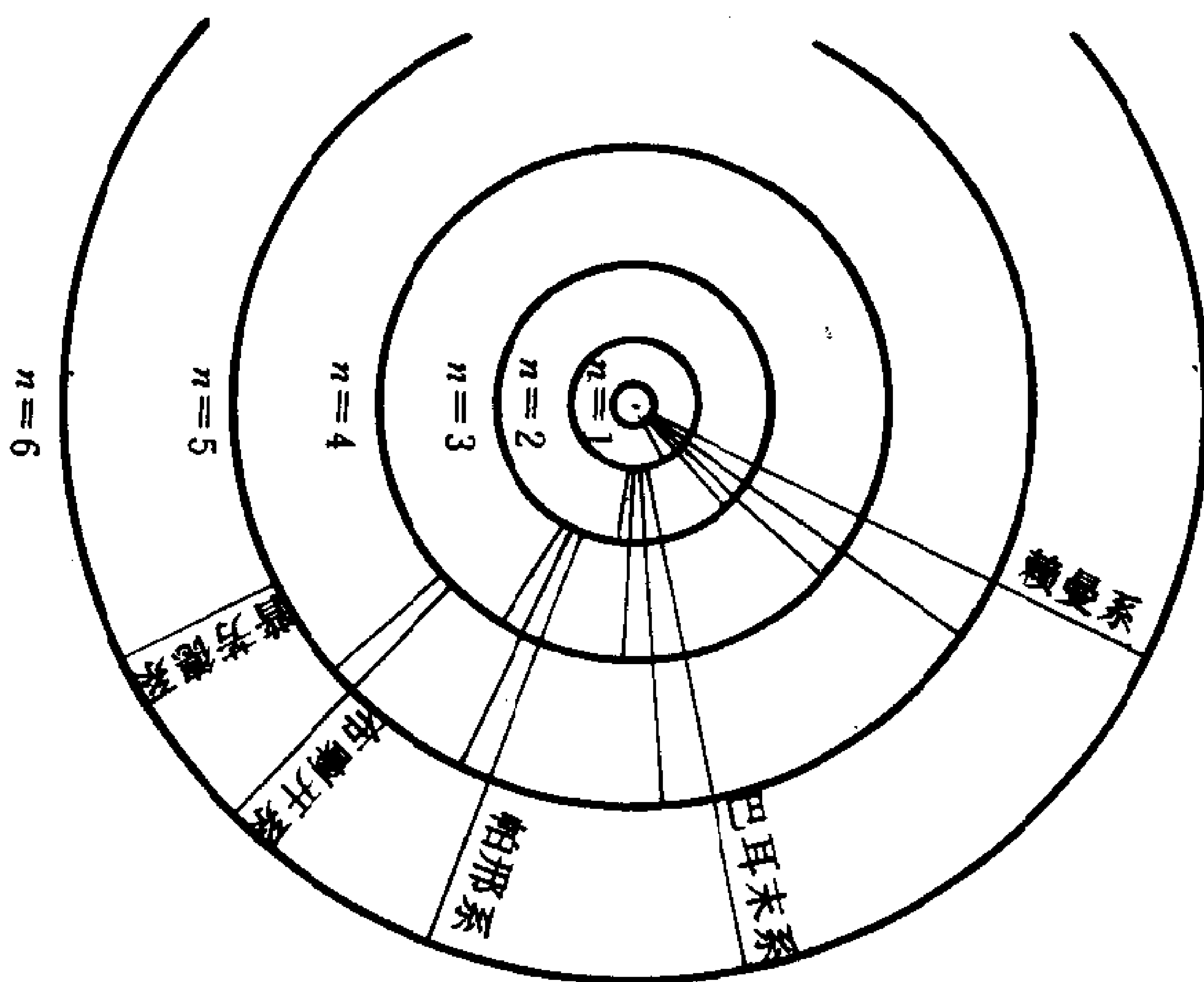


图 1.5-4　氢原子的电子轨道示意图

$$=-2.17\times10^{-18}焦耳=-13.6\ 电子伏特 \tag{1.5-28}$$

氢原子基态的电子圆周运动轨道半径 $r_1^{(H)}$ 特别记为 a_0，由式(1.5-26)可知

$$a_0=\frac{4\pi\varepsilon_0h^2}{4\pi^2me^2}=0.529\times10^{-10}米 \tag{1.5-29}$$

称为氢原子第一玻尔轨道半径(简称为玻尔半径)。利用氢原子基态的能量 $E_1^{(\mathrm{H})}$ 和电子圆周运动轨道半径 a_0，式(1.5-27)和式(1.5-26)分别可写成

$$\begin{aligned}E_n&=E_1^{(\mathrm{H})}\frac{Z^2}{n^2}\\&=-\frac{e^2Z^2}{(4\pi\varepsilon_0)2a_0n^2},\qquad n=1,2,3,\cdots\end{aligned} \tag{1.5-30}$$

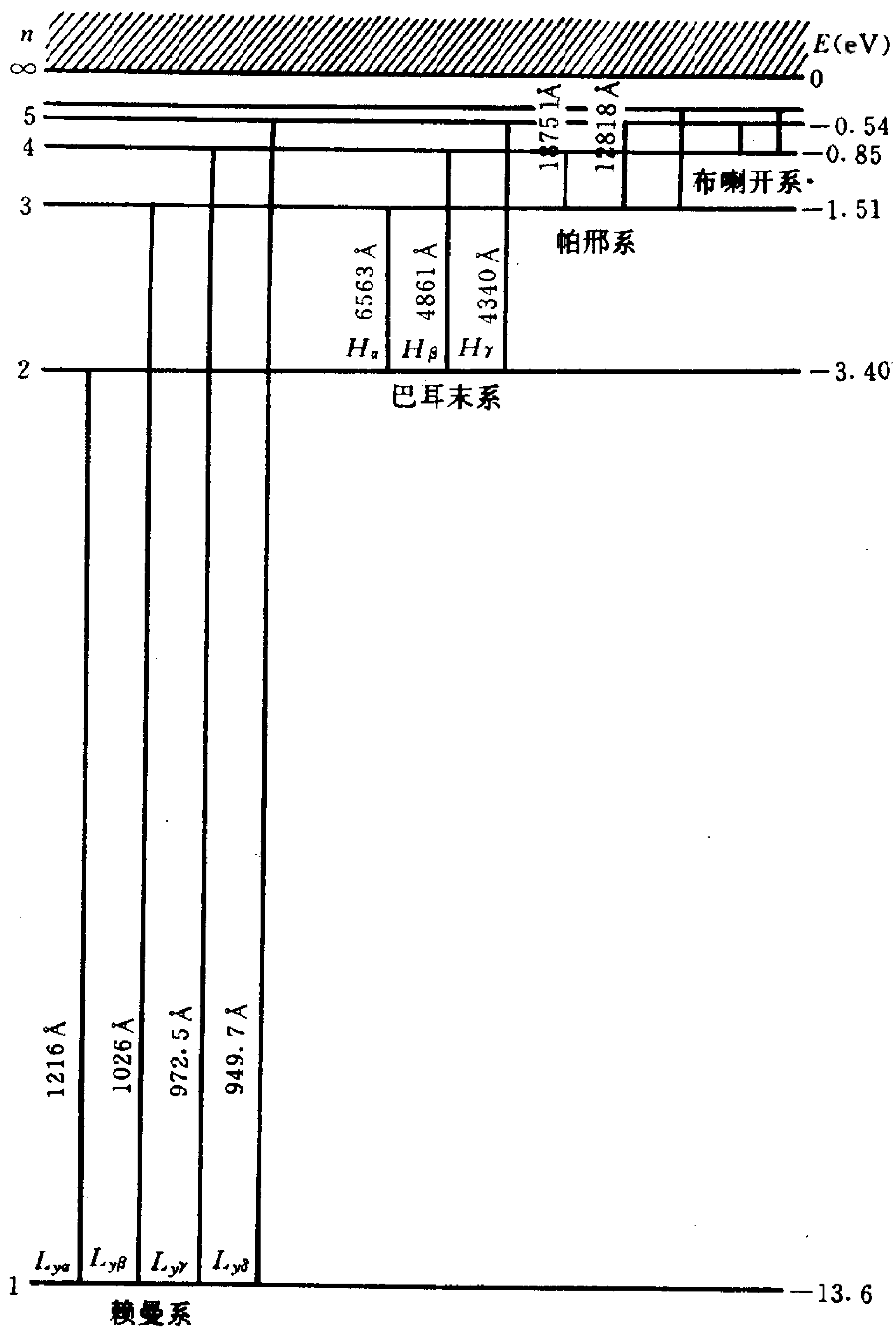


图 1.5-5　氢原子的能级图

和

$$r_n = a_0 \frac{n^2}{Z}, \qquad n = 1, 2, 3, \cdots \qquad (1.5\text{-}31)$$

氢原子的电子圆周运动轨道图和能级图分别如图 1.5-4 和图 1.5-5所示。

再按照玻尔的量子假设二，就可以从理论上推导出氢原子(和类氢离子)光谱的实验规律式(1.5-9)和式(1.5-12)。将原子的能量表示式(1.5-27)代入玻尔频率条件式(1.5-19)，可得

$$h\upsilon=\frac{2\pi^2 me^4 Z^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2 h^2}(\frac{1}{k^2}-\frac{1}{n^2}),\quad k=1,2,3,\cdots \quad n=k+1,k+2,k+3,\cdots$$

上式两边除以 hc，注意到谱线的波数表示式(1.5-2)，有

$$\tilde{\upsilon}=Z^2\frac{2\pi^2 me^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 h^3 c}(\frac{1}{k^2}-\frac{1}{n^2}),\quad k=1,2,3,\cdots \quad n=k+1,k+2,k+3,\cdots \tag{1.5-32}$$

取 $Z=1$，这就与氢原子光谱的实验规律式(1.5-9)一致，并且可直接得到氢原子里德伯常数的理论表示式为

$$R_H=\frac{2\pi^2 me^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 h^3 c} \tag{1.5-33}$$

它由若干基本常量组合而成。将式(1.5-32)写成

$$\tilde{\upsilon}=Z^2 R_H(\frac{1}{k^2}-\frac{1}{n^2}),\qquad k=1,2,3,\cdots \quad n=k+1,k+2,k+3,\cdots \tag{1.5-34}$$

这就是类氢离子光谱的实验规律式(1.5-12)。图 1.5-5 中标出了氢原子光谱的几个线系所对应的氢原子能级之间的跃迁。

在氢原子的里德伯常数 R_H 的理论表示式(1.5-33)中代入各基本常量的值后，得到 R_H 的理论值近似为

$$R_{H理论}=1.0973731\times 10^7 \text{ 米}^{-1} \tag{1.5-35}$$

与其实验值[由式(1.5-4)所示]对比，两者符合得相当好。这样，玻尔的氢原子量子论解释了氢原子光谱的实验规律，并且从理论上

推导出氢原子里德伯常数 R_H 的正确表示式，表明他的两条量子假设成功地揭示出原子内部能态的量子化。

氢原子里德伯常数的理论值与实验值之间还稍有差别，这是由于理论上假定了原子核不动，相当于将原子核的质量（与电子的质量相比而言）视为无限大。于是里德伯常数式(1.5-33)和式(1.5-35)应改记为

$$R_\infty=\frac{2\pi^2me^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2h^3c}=1.0973731\times10^7\ \text{米}^{-1} \qquad (1.5\text{-}36)$$

而原子的能量由式(1.5-27)还可写成

$$E_n=-\frac{R_\infty hcZ^2}{n^2},\qquad n=1,2,3,\cdots \qquad (1.5\text{-}37)$$

但事实上，原子核的质量不是无限大的。描述氢原子（和类氢离子）内部的运动不应当取原子的核处为坐标原点，不能认为是质量为 m 的电子绕核作圆周运动，而应当采用质心坐标系，取原子的质心处为坐标原点，认为是一个质量为折合质量 μ 的粒子绕质心作圆周运动。折合质量 μ 可表示为

$$\mu=\frac{mM}{m+M} \qquad (1.5\text{-}38)$$

式中 m 是电子的质量，M 是原子核的质量。对原子核的质量作修正后，原子里德伯常数的理论表示式写为

$$R_M=\frac{2\pi^2\mu e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2h^3c}=\frac{\mu}{m}R_\infty \qquad (1.5\text{-}39)$$

对于氢原子，由于核（质子）的质量 $M=m_p=1836m$，有 $\mu=\frac{1836}{1837}m$，代入上式，得到里德伯常数的理论值更接近式(1.5-4)所示的实验值；对于类氢离子，折合质量与氢原子的不同，不同类氢离子的折合质量也互不相同，因此式(1.5-34)中的 R_H 应代之以相应类氢离子的里德伯常数 R_M 式(1.5-39)，这样就更与实验结果一致。同样，氢原子（和类氢离子）的能量式(1.5-27)和式(1.5-30)、(1.5-37)应改写为

$$E_n=-\frac{2\pi^2\mu e^4Z^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2h^2n^2}=-\frac{e^2Z^2}{(4\pi\varepsilon_0)2a_\mu n^2}$$
$$=-\frac{R_MhcZ^2}{n^2}\qquad n=1,2,3,\cdots\tag{1.5-40}$$

式中

$$a_\mu=\frac{m}{\mu}a_0\tag{1.5-41}$$

称为经修正的玻尔半径，a_0 是玻尔半径式(1.5-29)。原子内电子圆周运动允许轨道的半径式(1.5-26)和式(1.5-31)应改写为

$$r_n=\frac{4\pi\varepsilon_0h^2n^2}{4\pi^2\mu e^2Z}=a_\mu\frac{n^2}{Z},\qquad n=1,2,3,\cdots\tag{1.5-42}$$

氢原子的

$$a_\mu=\frac{1837}{1836}\times0.529\times10^{-10}\text{米}$$

基态能量

$$E_1^{(H)}=-\frac{1836}{1837}\times13.6\text{ 电子伏特}$$

这里还需要补充说明，玻尔的氢原子量子论随后由索末菲(A. Sommerfeld)作出了发展。事实上，原子内电子的运动有三个自由度。索末菲首先考虑电子的二维平面运动，在1915年将圆轨道扩充，包括进椭圆轨道，同时将确定原子定态的量子化条件扩充为

$$\begin{aligned}&\oint p_\varphi\mathrm{d}\varphi=n_\varphi h,\qquad n_\varphi=1,2,3,\cdots,n\\&\oint p_r\mathrm{d}r=n_rh,\qquad n_r=n-1,n-2,\cdots,1,0\end{aligned}\tag{1.5-43}$$

第一式仍意指角动量量子化[见式(1.5-24)和式(1.5-25)]，式中

$$n=n_\varphi+n_r,\qquad n\text{ 取正整数}\tag{1.5-44}$$

这样，电子平面运动的椭圆轨道量子化。具体推演得到，椭圆轨道长半轴 a 和短半轴 b 分别为

$$a=a_\mu\frac{n^2}{Z},\qquad n=1,2,3\cdots\tag{1.5-45}$$

和

$$b=a_\mu \frac{nn_\varphi}{Z}, \qquad \begin{matrix} n=1,2,3\cdots \\ n_\varphi=1,2,3\cdots,n \end{matrix} \tag{1.5-46}$$

表明椭圆轨道长半轴取值量子化[表示式形式同于圆轨道半径式(1.5-42)],对于同一个长半轴,短半轴还可以有 n 个分立的不同取值,它们对应着长半轴相同而短半轴不同的 n 个量子化椭圆轨道(其中短半轴等于长半轴的那个轨道就是玻尔理论中的一个圆轨道)。原子的能量仍可表示成式(1.5-40)的形式

$$E_n=-\frac{2\pi^2\mu e^4 Z^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2h^2n^2}=-\frac{R_M hcZ^2}{n^2}$$

$$n=n_\varphi+n_r=1,2,3,\cdots \tag{1.5-47}$$

但式中的量子数 n 由两个量子数 n_φ 和 n_r 相加组成,称为能量量子数,通常也称为主量子数。索末菲接着又在 1916 年将电子的运动再推广为三维空间运动,采用球极坐标系描述,提出电子椭圆运动轨道相对于极轴(记为 z 轴,如果原子处在外恒定均匀磁场中,就取磁场方向为 z 轴方向)取各种不同的方位,因而角动量 p_φ 在 z 轴的投影

$$(p_\varphi)_z=p_\varphi\cos\alpha=p_\psi \tag{1.5-48}$$

有各种不同的取值;他并且将确定原子定态的量子化条件扩充为三个,除了式(1.5-43)所示的两个以外,再加上

$$\oint p_\psi \mathrm{d}\psi=n_\psi h, \qquad n_\psi\text{ 取整数} \tag{1.5-49}$$

因为 p_ψ 也是守恒量,上式写成

$$p_\psi=n_\psi\frac{h}{2\pi}, \qquad n_\psi=n_\varphi,n_\varphi-1,\cdots,0,\cdots,-n_\varphi \tag{1.5-50}$$

式中,量子数 n_ψ 的可能取值是由式(1.5-48)($p_\psi=p_\varphi\cos\alpha$)和式(1.5-43)($p_\varphi=n_\varphi\frac{h}{2\pi},n_\varphi=1,2,3,\cdots,$)并注意到$-1\leqslant\cos\alpha\leqslant+1$而得出的。于是,电子椭圆运动的轨道空间取向量子化,一个有确定的长半轴和短半轴的椭圆轨道相对于极轴允许取 $2n_\varphi+1$ 个分立

的不同方位，$p_\psi=(p_\varphi)_z$ 允许有 $2n_\varphi+1$ 个分立的不同取值。

这样，按玻尔-索末菲的氢原子量子论可知：原子内的电子作三维空间运动，一个有确定长半轴和确定短半轴并且在空间取确定方位的椭圆轨道运动状态就是一个定态；椭圆轨道的长半轴、短半轴和轨道平面的空间取向都是量子化的，分别用量子数 n、n_φ 和 n_ψ 来表征，这三个量子数的一组取值表征原子的一个量子定态。原子定态的能量显然仍由式(1.5-47)表示，由一个量子数 n 表征。这意味着，量子数 n 取值相同而 n_φ、n_ψ 取值不同的诸不同定态对应有相同的能量，称能量 E_n 对量子数 n_φ 和 n_ψ 简并。在 n_φ、n_ψ 取值不同的定态下，角动量的大小 p_φ 和角动量的 z 分量 p_ψ 分别有不同的取值。

玻尔-索末菲量子论也可以定性地应用于碱金属原子。由于碱金属原子内的价电子是围绕原子实运动的，靠近原子实时会使原子实变形极化，使原子实内的正负电荷重心分离，形成一个电偶极子；有些短半轴很小的椭圆轨道甚至会贯穿原子实，使得原子实实际作用于价电子的平均净余正电荷数（称为平均有效电荷数）$Z^*>1$。这两方面对原子能量的修正都是稍略降低原子的能量。计及这两方面的修正后，碱金属原子的能量[与氢原子和类氢离子的能量式(1.5-47)相比较]可表示为

$$E_{n,\Delta}=-\frac{R_M hc}{(n-\Delta)^2} \tag{1.5-51}$$

式中 Δ 称为量子数亏损，由它来体现上述两方面对原子能量的修正作用。价电子椭圆轨道的形状不同（长半轴和短半轴不同）则上述两方面对原子能量的修正大小不同，故量子数亏损 Δ 与两个量子数 n 和 n_φ 有关。这称为碱金属原子的能量 E_{n,n_φ} 对量子数 n_φ 的简并被解除，只对量子数 n_ψ 简并。不过，玻尔-索末菲量子论无法计算各个量子数亏损 Δ_{n_φ} 的值。

1.5-3　夫兰克-赫兹实验

玻尔的氢原子论提出后的第二年，即 1914 年，夫兰克(J.

Franck)和赫兹(G. Hertz)就进行了电子轰击原子的实验，将原子由低能级激发到高能级，从而实际上第一次用实验直接证实了原子能级的存在。

夫兰克和赫兹最初所做实验的装置如图 1.5-6 所示。在玻璃容器内充以汞蒸气，电子由热阴极 K 发射出来，经阴极 K 与栅极 G 之间的电场加速。又在栅极 G 和接收极 A 之间加上 -0.5 伏的反向电压。实验时，将 KG 极之间的电压从零开始逐渐增加，同时观测电流计上的电流，以得出 A 极电流随 KG 极之间电压变化的规律。实验结果如图 1.5-7 的曲线所示。当 KG 极之间的电压从零逐渐增加，A 极电流起初也随之上升，当电压达到 4.85 伏时，电流突然下降。再增加电压，电流又回升，电压达到 4.85 伏的两倍时电流又突然下降。然后再继续升高电压，达到 4.85 伏的三倍时电流又下降。总之，当 KG 极之间的电压为 4.85 伏的整数倍时，A 极电流总会突然下降。

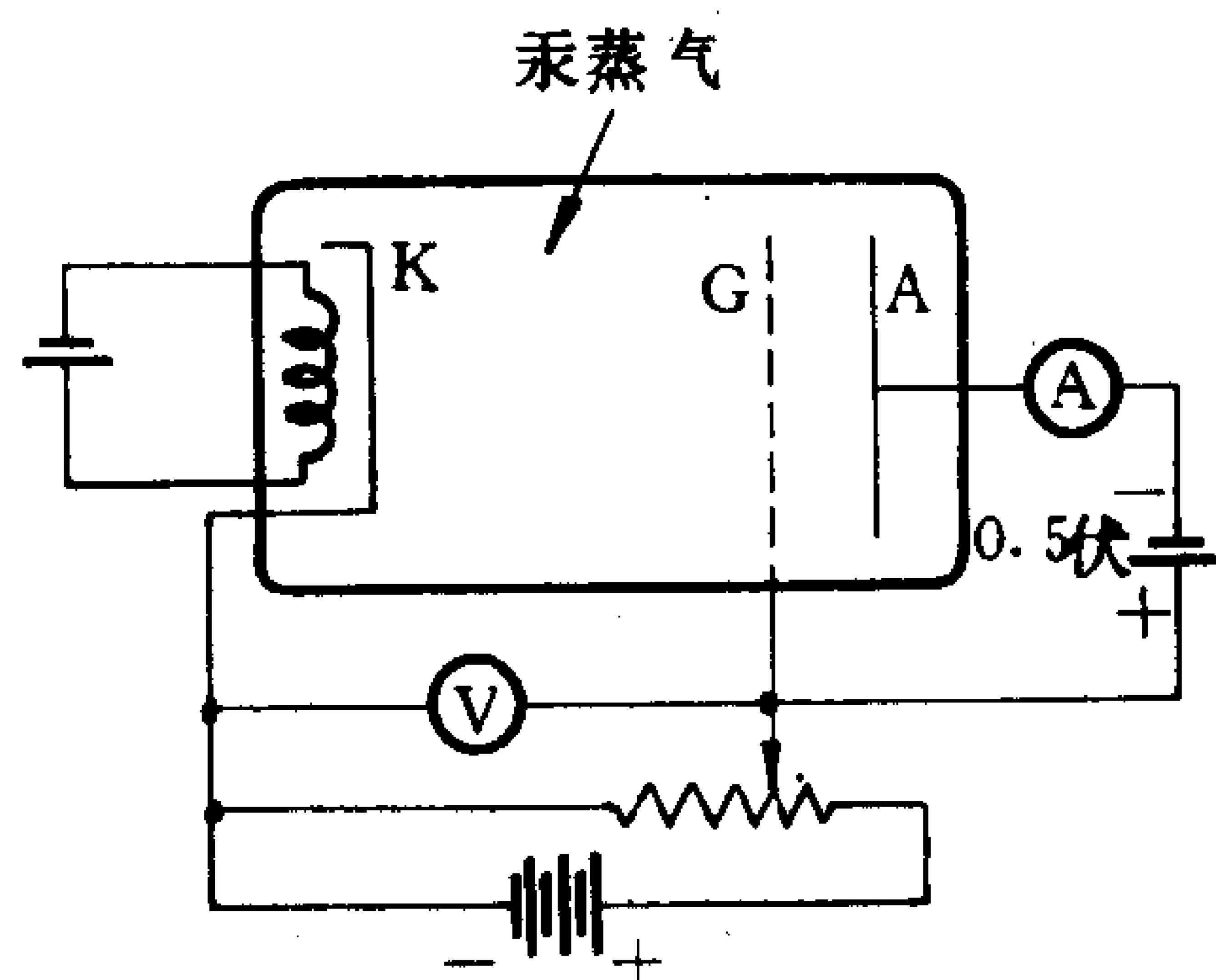


图 1.5-6 夫兰克-赫兹实验装置示意图

这个实验现象可以应用玻尔的量子假设来解释：汞原子内部的运动存在量子化定态，第一激发态的能量比基态的能量高出 4.85 电子伏特。于是，实验中电子从热阴极发射出后，当 KG 极之间的电压低于 4.85 伏，电子在 KG 加速区得到的能量较低，若与汞原子碰撞不足以使汞原子的内部能量发生改变，故所进行的是弹性碰撞。而汞原子的质量是电子的质量的 30 多万倍，两者作弹性碰撞几乎不会使电子损失能量，电子有足够的动能克服 GA 区反向电场的阻止作用到达 A 极，于是电流计上有电流通过。当 KG 极之间的电压达到 4.85 伏时，电子在栅极 G 附近可能与汞原子

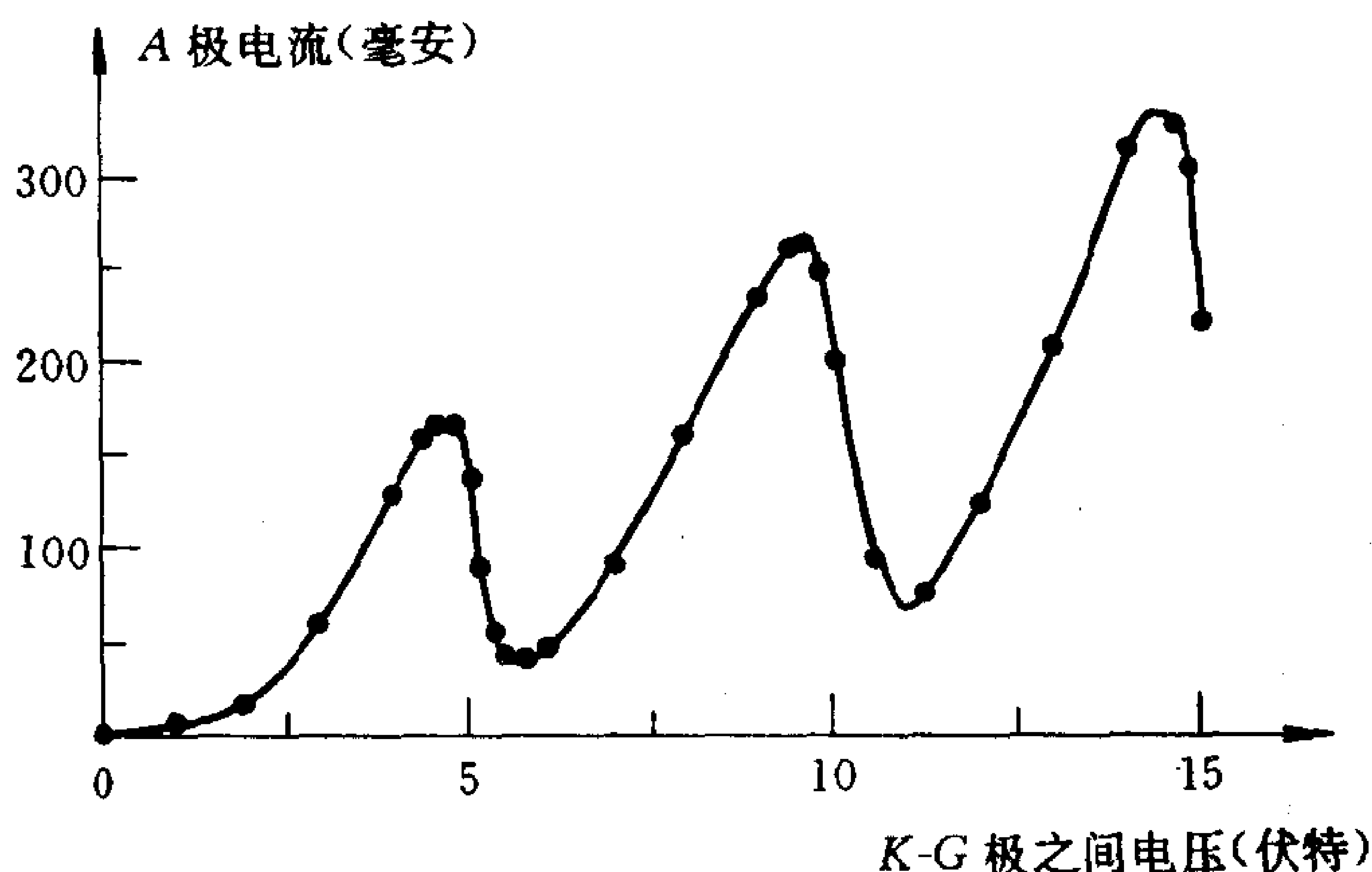


图 1.5-7　汞原子第一激发电势的实验测量曲线

作非弹性碰撞，将从 KG 加速区获得的 4.85 电子伏特能量全部传递给汞原子，使汞原子由于与电子碰撞而从基态跃迁到第一激发态；而电子本身的动能几乎丧失殆尽，不能再穿过 GA 反向电场区到达 A 极，发生这种情况的电子很多，故 A 极电流剧降。待到 KG 极之间的电压超过 4.85 伏，电子与汞原子作一次非弹性碰撞交出 4.85 电子伏特能量后，还有剩余能量穿过 GA 反向电场区到达 A 极，A 极电流重又开始上升。再当 KG 极之间的电压达到 4.85 伏的两倍，很多电子在 KG 区可能先后经历两次与汞原子作非弹性碰撞而失去全部能量，又造成 A 极电流突然下降。图 1.5-7 中的曲线有一系列极大值，各个极大值的位置依次相距都是 4.85 伏，清楚地表明了汞原子的内部状态量子化，基态与第一激发态之间的能量间隔是 4.85 电子伏特。

这种解释如果成立，那末汞原子从第一激发态跃迁回到基态，就应当有能量为 4.85 电子伏特的光量子发射出来。可以计算这条发射光谱线的波长，由式(1.4-17) $E=h\nu=h\frac{c}{\lambda}$，有

$$\lambda=\frac{hc}{E}=\frac{6.626\times10^{-34}\times3.00\times10^{8}}{4.85\times1.6\times10^{-19}}\text{米}=2.56\times10^{3}\,\text{Å}$$

在实验上，原先就已经发现汞原子光谱中有 2537 Å 这条谱线。夫兰克和赫兹为了直接证实上面的看法，又重作实验。由于 2537 Å 的谱线在远紫外区，他们用石英作了一个能透过紫外线的容器，外面用紫外线谱仪来观测汞蒸气的光发射。实验结果是：当 KG 极之间的电压小于 4.85 伏，汞蒸气没有任何光发射现象；而当 KG 极之间的电压超过 4.85 伏，汞蒸气确有光发射，并且发射的光谱线只有 $\lambda=2537$ Å 的那一条。夫兰克和赫兹于 1919 年发表了报告，他们的实验结果成为确认原子状态量子化的第一个决定性证据。

夫兰克和赫兹在 1914 年所用的实验装置只能证实汞原子第一激发态的存在。后来他们改进了实验装置，能够证实汞原子第二、三……激发态以及电离态的存在。若玻璃容器内充以别的元素气体或蒸气，也能得到类同的结果。

1.5-4 玻尔量子论的地位和局限性

玻尔-索末菲的量子论在解释氢原子（和类氢离子）光谱的实验规律方面获得了巨大的成功。这是由于玻尔的两条量子假设揭示了物理学的经典规律不能适用于原子内部，给出了原子内部运动所遵从的量子化规律。玻尔的两条量子假设得到实验的直接验证，事实上是各种微观体系普遍遵从的规律。

但是在历史上，很快就发现了玻尔-索末菲的量子论有极大的局限性。它完全不能处理多电子原子，包括甚至只有两个电子的氦原子；完全不能说明原子是如何组成分子及构成液体和固体的，甚至不能处理氢分子。它也不能计算氢原子光谱线的强度、宽度和精细结构，不能说明谱线的偏振性，无法处理色散现象。它完全不能处理非束缚体系，例如原子散射体系。

问题根本上出在这个理论的结构本身。玻尔-索末菲量子论除了玻尔的两条量子假设以外，描述原子内电子的运动仍是沿用质

点的坐标、速度和轨道等经典概念及牛顿方程等经典规律，因此是量子假设与经典力学的混合，理论缺乏逻辑上的统一性。另外，玻尔的两条量子假设也缺乏令人信服的理论依据。这个理论在物理学史上是过渡性的量子理论，被称为旧量子论或早期量子论。

描述原子及其它所有微观体系的真正严密完整的理论是在1923～1928 年间创立的量子力学。它的一种形式——波动力学是从更基本的全新的物理思想——实物粒子的波粒二象性出发，建立全新的动力学方程——物质波的波动方程，来描述微观粒子的运动。它能够圆满地解释原子及其它所有微观体系的各种量子性质。

§1.6　实物粒子的波粒二象性

实验现象指出原子内部的运动有不容置疑的量子性，表明原子内电子的运动行为一定具有某种用经典物理学不能描述的基本性质。这就是电子既具有粒子性又具有波动性，称电子具有波粒二象性。实验证实，所有的实物粒子都具有波粒二象性。

1.6-1　德布罗意假设

德布罗意(L. de Broglie)在普朗克-爱因斯坦的光量子论的启发下，注意到当时刚已公布的 X 射线康普顿散射的研究结果，由光具有波动与粒子二象性并且这两者通过爱因斯坦关系式(1.4-17) $E=h\nu$ 和式(1.4-19) $p=\frac{h}{\lambda}$ 相联系，基于形式上的类比，推想实物粒子(指静止质量不等于零的粒子)也具有波动与粒子二象性，只不过其波动性尚未被人们认识到。另外，原子内部运动定态的确定引入了量子数，也使他想到物理学中只有在波的干涉等现象里才涉及整数。他于 1923 年提出假设：实物粒子的运动总有某种波动(他称之为“物质波”)相伴随；自由粒子的能量 E 和动量 p

与其相伴随的单色平面波的频率 υ(或角频率 ω)和波长 λ(或波矢 $\boldsymbol{k}$) 之间有如下关系式:

$$E=h\upsilon=\hbar\omega \tag{1.6-1}$$

$$p=\frac{h}{\lambda} \text{ 或 } p==\hbar k \tag{1.6-2}$$

式中出现普朗克常数。这两式统称为实物粒子的波粒二象性的德布罗意关系式。它与光的波粒二象性的爱因斯坦关系式在形式上完全相同。这样,波动与粒子二象性成为物质(包括电磁辐射和实物粒子)的普遍性质。

德布罗意提出借助于物质波假设来理解原子内部运动状态的量子性。他从玻尔的量子化条件式(1.5-24) $\oint p\mathrm{d}q=nh$,$n=1,2,3,\cdots$ 出发,应用关系式(1.6-2) $p=\frac{h}{\lambda}$就直接得到 $\oint\frac{\mathrm{d}q}{\lambda}=n$,$n=1,2,3,\cdots$,它表明满足玻尔量子化条件的电子匀速圆周运动轨道的周长恰好是电子波动的波长的整数倍,如图 1.6-1 所示意。德布罗意用驻波概念来理解原子的定态,用在原子内的有限空间中电子的驻波波长及频率的不连续性来理解原子定态及其能量的量子化,来解释玻尔的量子化条件。这种物理图像虽然从后来几年建立的量子力学的观点来看有其不确切之处并有其局限性,但很有启发性。

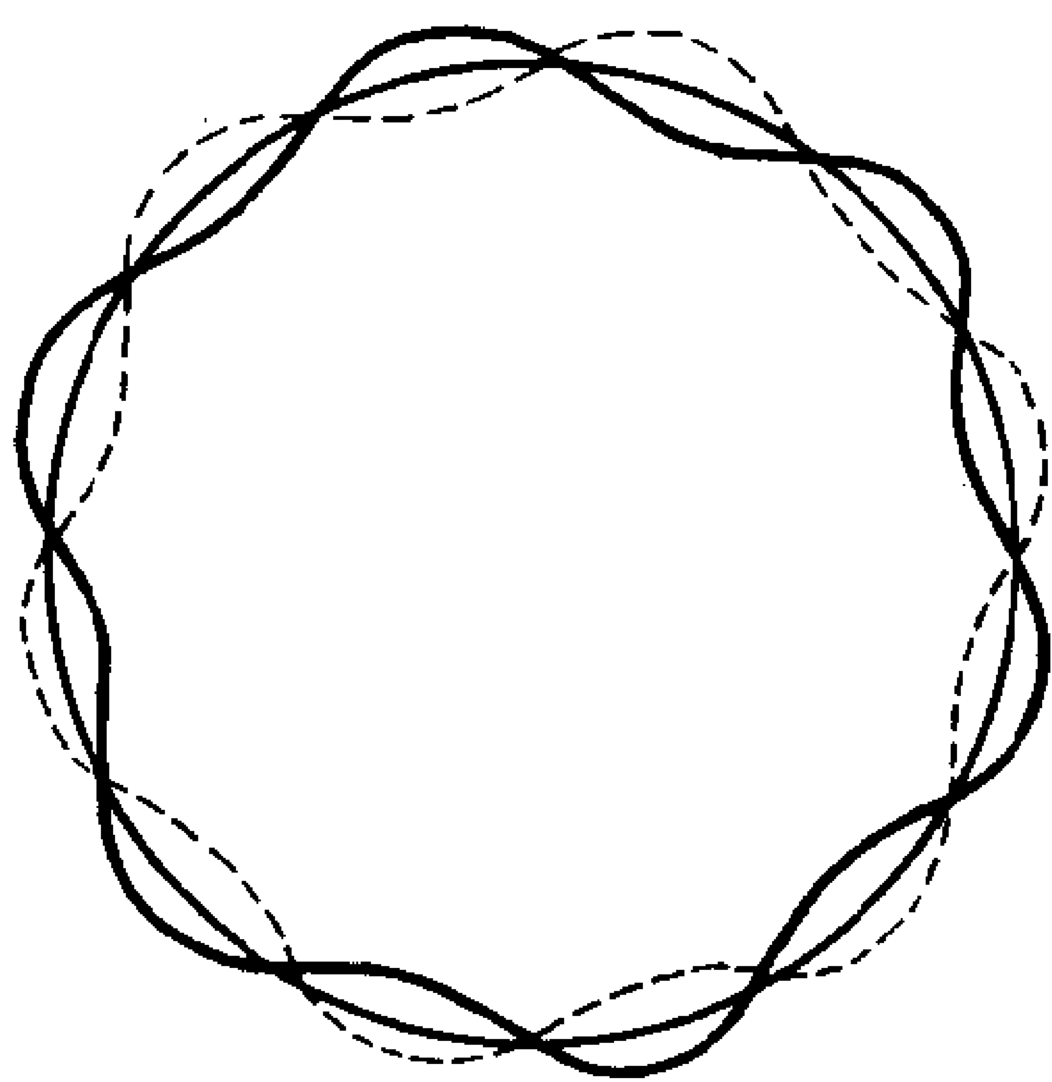


图 1.6-1 电子圆轨道的周长恰好是电子波长的整数倍

德布罗意的物质波假设提出后不过几年,就被实验直接证实,并且在物质波思想的基础上很快就创立了量子力学的一种形式:波动力学。但是人们自然会问:为什么过去长期在宏观

环境中的实践都没有发觉到实物粒子有波动性、将实物粒子作为经典粒子来处理并没有出什么差错呢？这是因为实物粒子的德布罗意波波长一般是很短的，特别是宏观物体。例如质量为1克的质点，以10米/秒的速度自由运动，它的德布罗意波的波长$\lambda=\frac{h}{mv}\simeq 6.6\times10^{-32}$米。又如悬浮在液体中的一颗布朗微粒，设其质量约为$10^{-15}$千克，在常温下其热运动能量$\frac{3}{2}kT$约为$0.6\times10^{-20}$焦耳，它的德布罗意波的波长$\lambda=\frac{h}{\sqrt{3mkT}}\simeq 2\times10^{-16}$米。可见，这些质点的德布罗意波波长与其所处宏观环境的尺寸相比都极短，因此在宏观世界中它们完全不显现出波动性，应用轨道概念和经典力学规律就能足够好地描述其运动行为。

但是到了微观世界中，实物粒子的波动性便会明显地呈现出来。例如电子，质量$m=9.11\times10^{-31}$千克，设其自由运动的非相对论性能量为E电子伏特，则它的德布罗意波波长为

$$\lambda=\frac{h}{\sqrt{2mE}}=\sqrt{\frac{150}{E(\text{eV})}}\ \text{Å} \qquad (1.6\text{-}3)$$

如果自由电子的能量$E=1$电子伏特，则$\lambda=12.25$ Å，若$E=150$电子伏特，则$\lambda=1$ Å。氢原子基态的能量是-13.6电子伏特，按照玻尔的氢原子量子论，对照式(1.5-21)和式(1.5-23)可知，氢原子内基态下电子匀速圆周运动的动能为13.6电子伏特，故电子的德布罗意波波长$\lambda\simeq 3.3$ Å，比氢原子的直径$2a_0\simeq 1$ Å更长，因此在氢原子内电子会呈现出显著的波动性。

1.6-2 电子的晶体衍射实验

德布罗意于1924年建议用晶体对电子的衍射实验来证实物质波的存在。这是因为晶体的表面相当于一个衍射光栅，表面上原子的间距与电子的德布罗意波波长同数量级。1927年戴维逊(C. J. Davisson)和革末(L. H. Germer)、同年汤姆逊(G. P. Thomson)

各自独立地完成了电子在晶体上的衍射实验，证实电子具有波动性。

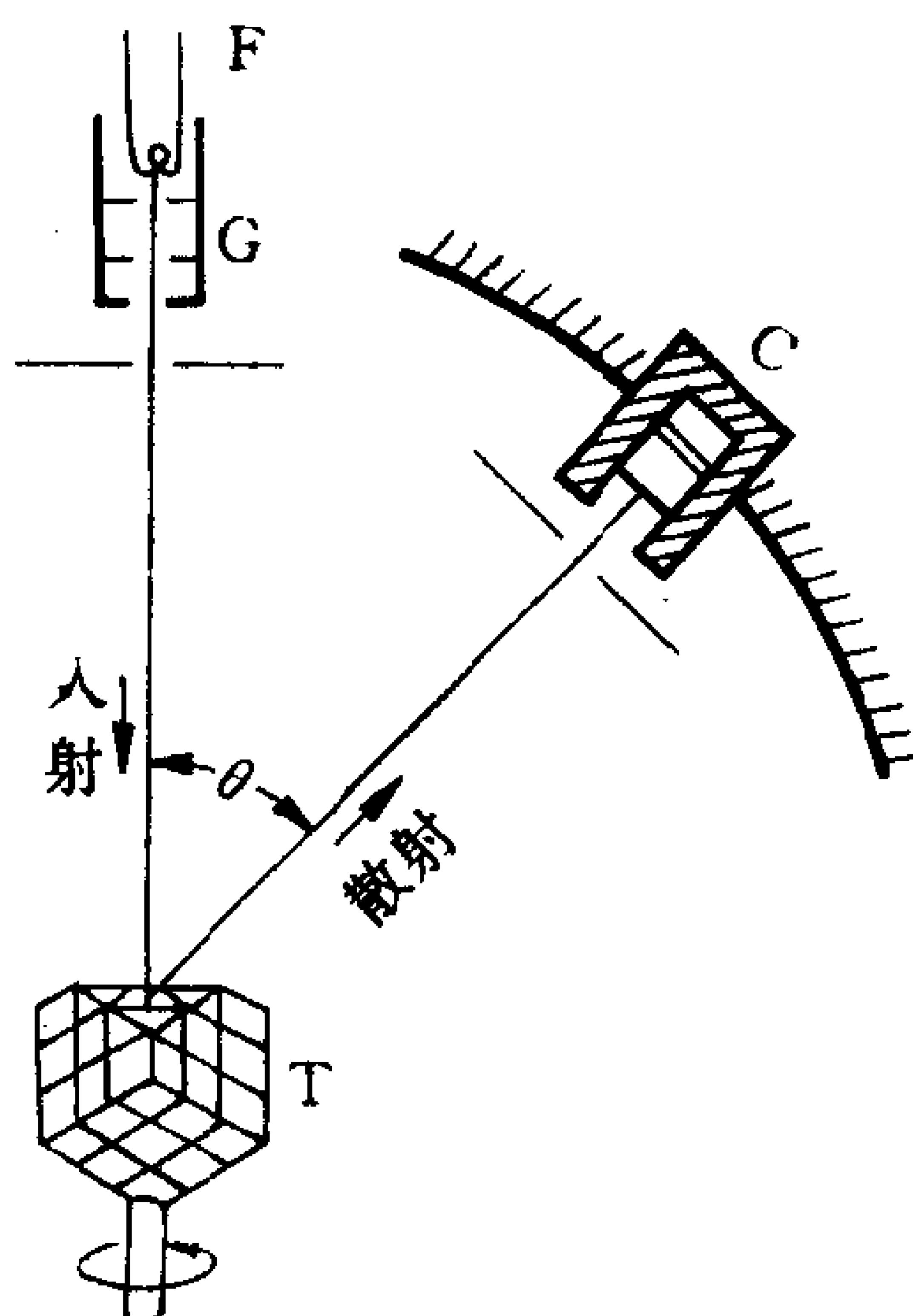


图 1.6-2　戴维逊和革末实验装置示意图

戴维逊和革末的实验装置如图 1.6-2 所示意。在被抽成高真空的容器内，电子从热灯丝 F 发射出来后，经电子枪 G 加速并聚焦，成为很细的单能电子束，然后射向靶 T 并被靶散射。加速电子的电压可以调节，按式(1.6-3)，这表明入射电子的德布罗意波波长可调。靶样品是一块镍单晶，取某一特殊晶面[例如(111)晶面]垂直正对着入射电子束。镍单晶样品能以入射电子束为轴旋转，使得正对着入射电子束的晶面还可以取各个不同的方位。收集器 C 可以做得只收集到弹性散射的电子，并且可以沿圆弧绕晶体转动，使得可以收集到在约 20°～90°范围内各个散射角处的电子。

戴维逊和革末的实验得到完全令人满意的结果。所观测到的现象与 X 射线的晶体衍射现象类似(X 射线是电磁波，而其波长恰好与晶体的原子间距同数量级)，并且实验结果定量地遵从 X 射线相长干涉的条件

$$a\sin\theta=n\lambda, n=1,2,3\cdots \tag{1.6-4}$$

如图 1.6-3 所示意。图 1.6-4 示出当入射电子的能量为 54 电子伏特、镍单晶(111)晶面垂直对着入射电子束并取某一方位，弹性散射电子的相对强度与散射角 θ 之间变化关系的实验曲线。由曲线可以看出，散射电子的相对强度沿 $\theta=0°$方向为最大，并随 θ 增大

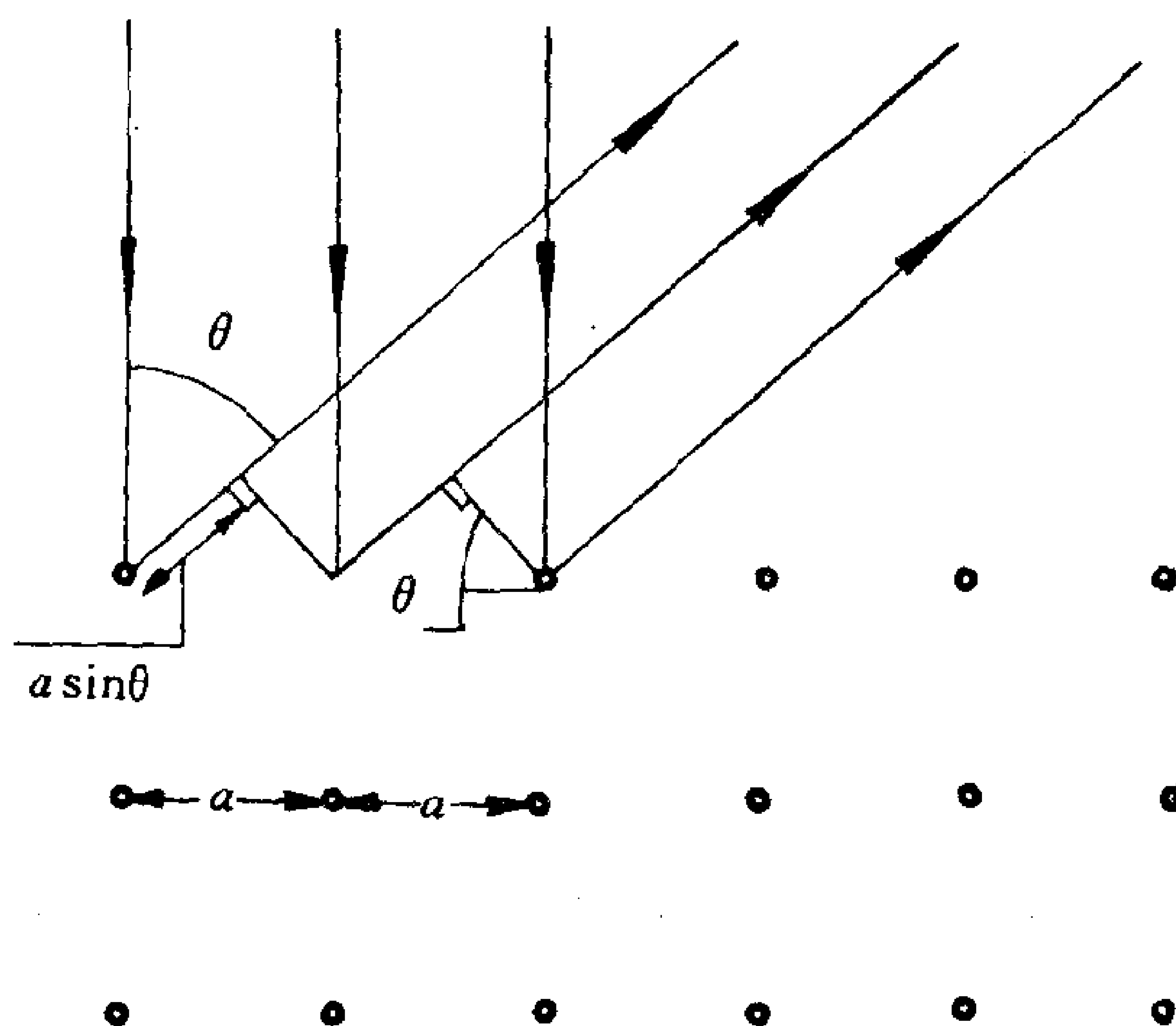


图 1. 6-3　晶体衍射中相长干涉条件的图示说明

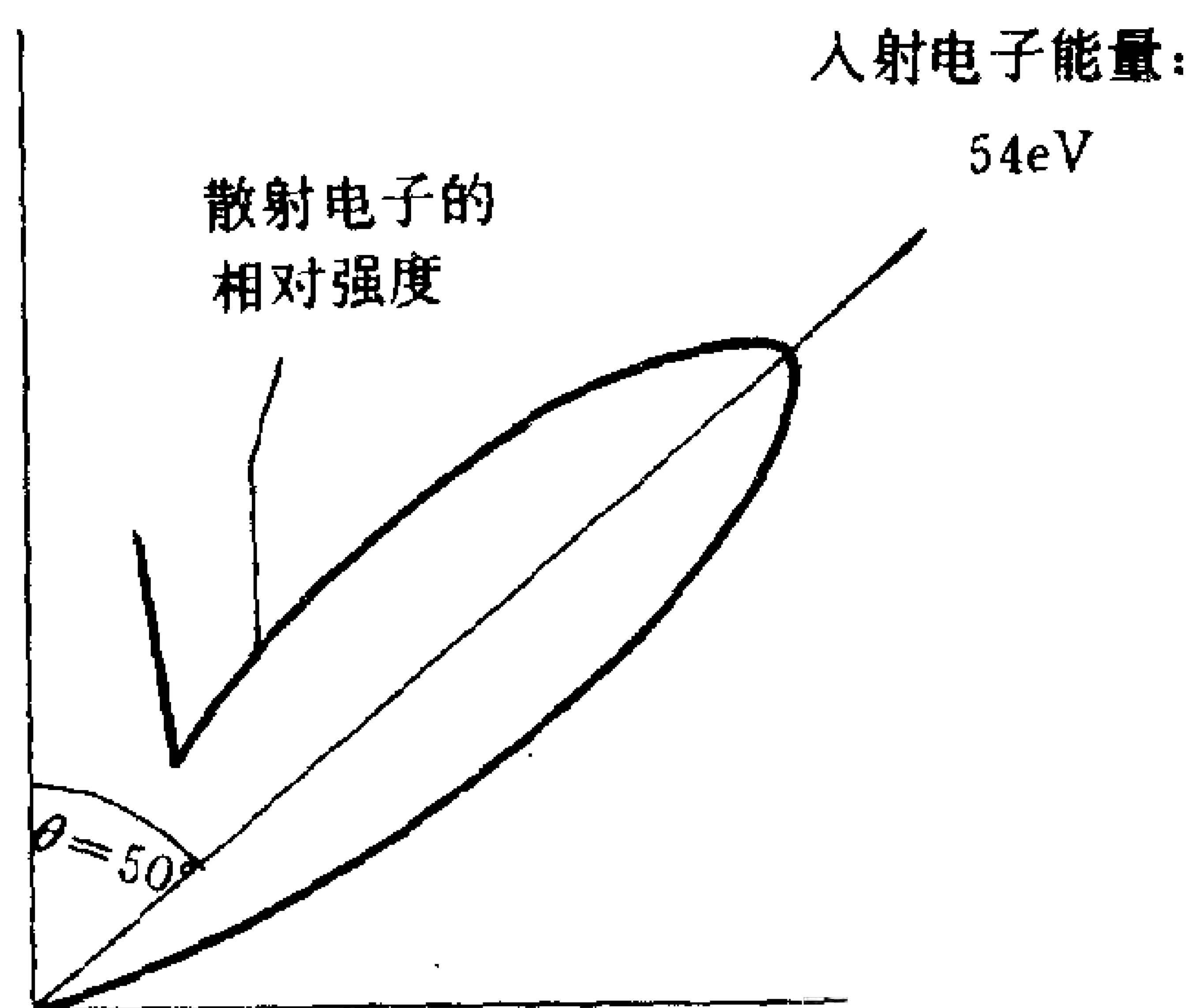


图 1. 6-4　散射电子的相对强度与散射角 θ 之间变化关系的实验曲线(采用平面极坐标系)

而减小,在约 $\theta=35°$ 处达极小,再又增大,在约 $\theta=50°$ 处又达极大

——这是衍射的第一级极大($n=1$)。它的得出只能用电子波被晶体表面散射而相长干涉来解释。事实上,一方面借助于X射线的衍射实验测定镍单晶表面在该特定方位的原子间距为 $a=2.15\,\text{Å}$,再应用式(1.6-4)并按实验给出的第一级极大在 $\theta=50°$ 处,得到电子波的波长 $\lambda=\dfrac{a\sin\theta}{n}=1.65\,\text{Å}$;另一方面按照德布罗意假设,由式(1.6-3)可知,能量为54电子伏特的自由电子的德布罗意波波长 $\lambda=\sqrt{\dfrac{150}{E(\text{eV})}}\,\text{Å}=1.67\,\text{Å}$。比较这两方面看出,实验结果与假设预言一致。这样,戴维逊和革末的实验就直接证实了电子具有波动性,并且定量地验证了德布罗意关系式(1.6-2)。

G.P.汤姆逊于1927年底也独立地完成了电子的晶体衍射实验。他用的靶样品不是一块单晶,而是分别由金、铝、铂等制成的多晶薄膜(由大量取向混乱的微细晶粒组成)。一定能量的电子束穿过这片薄膜发生散射,在薄膜后面的照相板上形成同心圆环图形。这种衍射图样与X射线的多晶粉末衍射图样类似,并且根据这些衍射圆环的半径还可以计算出电子波的波长。实验也证实了电子波的存在及德布罗意关系式的正确性。

以后,玻尔施(H. Boersch)于1956年实现了电子束经由一片氧化铝薄膜的边缘而产生的衍射。穆伦斯特德(G. Möllenstedt)和杜克(H. Düker)于同年实现了电子束的双镜干涉,一根带电的石英丝对电子束起着双镜的作用。约恩逊(C. Jonsson)于1961年完成了电子束的狭缝衍射实验,他将电子束聚焦成极细的缝状束,又采用特殊技术在铜膜上制成微米级宽度的狭缝,得到了电子的单缝、双缝、三缝及四缝衍射图样,它们与光的相应衍射图样完全类似。

实验陆续地证实,不仅电子而且质子、中子以及原子、分子等都具有波动性。波动性是所有实物粒子普遍共有的,德布罗意关系式对所有实物粒子都成立。这样,就完全肯定了德布罗意假设的真实性。结合实物粒子的粒子性,称实物粒子具有波粒二象性。

1.6-3 量子力学的建立

从德布罗意于 1923 年提出的物质波思想出发，薛定谔(E. Schrödinger)于 1926 年建立了非相对论性微观体系的物质波波动方程，并且应用这个方程成功地计算出氢原子和简谐振子的量子化能谱，得到与实验完全符合的结果；同年，玻恩(M. Born)对物质波作出统计解释。这样，就真正建立起描述非相对论性微观体系运动的新力学——量子力学的一种理论，称为波动力学。1927 年，狄喇克(P. A. M. Dirac)又提出电磁场的量子理论，解决了非相对论性实物粒子与电磁场的相互作用问题。此外，在 1926—1927 年间还提出了克莱因-戈登(O. Klein 和 W. Gordon)方程，1928 年提出了狄喇克方程，它们分别是描述自旋为 0 和$\frac{1}{2}$的实物粒子的相对论性波动方程。

就在建立波动力学的同一时期，海森堡(W. K. Heisenberg)、玻恩、约当(P. Jordan)以及狄喇克等人于 1925 年建立了量子力学的另一种理论，称为矩阵力学。这一理论强调只讨论物理上可以观测的量，例如原子辐射的频率及强度等，抛弃直观图象的解释及与其相联系的经典运动学的量，例如原子内电子的运动轨道和运动周期等(因为它们是原则上不可观测的)，认为理论只应当建立在可观测量的基础上，寻求它们之间的关系。根据这一理论，考虑到可直接观测的物理量的分立性，将每一个可观测量用相应一个满足一定条件的矩阵表示(而不是如同在经典力学中，用相应一个数或函数表示)；矩阵遵从一定的代数运算规则，特别是乘法有不对易性，坐标矩阵 Q 和动量矩阵 P 之间有一定的对易关系 $QP-PQ=i\hbar I$，式中 I 是单位矩阵，$\hbar$是普朗克常数，这个关系式就是基本量子条件；由此，再可以建立各个可观测量之间的关系；有经典对应的力学量之间的关系形式上与经典力学的相似，但运算规则不同，而当式中普朗克常数趋于零，这些关系就回到经典力学中相应

的关系。这种理论也成功地得到了简谐振子和氢原子等的能谱，解决了光谱线的频率和强度等问题。

薛定谔于 1926 年在刚建立非相对论性微观体系物质波的运动方程时，就成功地证明了矩阵力学与波动力学是完全等价的，是同一种力学规律的两种不同的表述。同年底，狄喇克和约当完成了变换理论，使两种理论综合成为一种量子力学体系。后来，狄喇克还用更为普遍的方式将量子力学表述出来。

从下一章起，将主要采用所谓薛定谔绘景来逐步叙述量子力学的基本原理，并且应用量子力学理论来解释原子的各种现象和处理原子的各种问题。

习　题

1-1　能量为 10MeV 的 α 粒子束入射厚度为 d 的金箔。金的密度 $\rho=1.93\times10^4\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，$Z=79$，$A=197$。已知探测器在 $\theta=45°$ 方向计数每分钟有 100 个散射 α 粒子。问：

(1)若入射 α 粒子能量为 20MeV；

(2)或改为 10MeV 质子束入射；

(3)或探测器转到 $\theta=135°$ 处；

(4)或金箔厚度为 $2d$；

则每分钟散射粒子的计数各为多少？

答：(1)25，(2)25，(3)2.9，(4)200

1-2　一个能量为 10MeV 的 α 粒子与原子中的一个电子碰撞，设电子初始静止。求：

(1)α 粒子能够转移给电子的动量最大值；

(2)α 粒子的最大偏转角。

答：(1)$4.0\times10^{-23}\text{kgms}^{-1}$，(2)$2.7\times10^{-4}$弧度

1-3　应用普朗克公式(1.4-7)

(1)将公式写成

$$u_T(\lambda)=\frac{8\pi hc}{\lambda^5}\frac{1}{e^{hc/\lambda k_BT}-1},$$

再证明维恩位移定律：$\lambda_{\max}T=b$(为常量)，式中 $\lambda_{\max}$是 $u_T(\lambda)$峰值处的波长值，

$b=0.20141\ \dfrac{hc}{k_B}=0.00290\text{mK}$

(2)证明斯忒藩定律

$$U(T)=\sigma T^4$$

式中$U(T)=\int u_T(\nu)\mathrm{d}\nu$为总能量密度，$\sigma=8\pi^5 k_B^4/15h^3c^2=7.52\times10^{-16}$ $\text{Jm}^{-3}\text{K}^{-4}$是常量[提示：$\int_0^\infty \dfrac{x^3\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x-1}=\int_0^\infty \mathrm{d}x x^3\sum_{n=1}^\infty \mathrm{e}^{-nx}=6\sum_{n=1}^\infty \dfrac{1}{n^4}=\dfrac{\pi^4}{15}$]。

1-4 应用普朗克公式证明：

(1)单位体积的光子数$N=2.029\times10^7T^3(\text{m}^{-3})$[提示：$\int_0^\infty \dfrac{x^2}{\mathrm{e}^x-1}\mathrm{d}x=2\sum_{n=1}^\infty \dfrac{1}{n^3}=2.40411$]；

(2)每一个光子的平均能量$\bar{\varepsilon}=3.73\times10^{-23}T(\text{J})$

1-5 用Ca阴极光电管做光电效应实验，用不同波长λ的单色光照射，测出相应的临界遏止电压V_0，得到下列数据：

照射光波长λ(Å)	2536	3132	3650	4047
临界遏止电压V_0(伏)	1.95	0.98	0.50	0.14

试定出普朗克常数h。

答：$6.6\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$

1-6 波长为0.708Å的光子与静止的电子碰撞，求：

(1)散射角$\theta=30°$处光子波长的改变量$\Delta\lambda$；

(2)此时，电子的反冲角φ；

(3)反冲电子的动能T。

答：(1)0.00325Å，(2)15°，(3)80eV

1-7 波长为0.50Å的X射线光子在康普顿散射中传递给一个电子的最大能量是多少？如果换成波长为5000Å的可见光光子，结果又如何？

答：2.19KeV，2.41×10^{-5}eV

1-8 波长为λ的光子与自由电子碰撞，

(1)设自由电子初始动量的值为p，方向与光子的入射方向一致，试证明康普顿散射公式写为

$$\Delta\lambda=2\lambda_c\frac{mc^2(1+\lambda p/h)}{E-pc}\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

式中$E=(p^2c^2+m^2c^4)^{1/2}$是自由电子的初始能量，λ_c是电子的康普顿波长；

(2)若电子初始动量的方向与光子的入射方向相反，则$\Delta\lambda$如何表示？

(3)能量为2eV的光子与自由电子碰撞，若电子初始动能为2×10^{10}eV，运动方向与光子人射方向相反，求散射光子的能量。

答：(2)$\Delta\lambda=2\lambda_c\dfrac{mc^2(1-\lambda p/h)}{E+pc}\sin^2(\dfrac{\theta}{2})$，(3)$7.6\times10^9$eV

1-9 试证明自由电子不能吸收光子。

1-10 试求氢原子以及He^+、Li^{2+}、C^{5+}离子的赖曼线系、巴耳末线系和帕邢线系的各自头四条谱线的波长。

答：

元素＼谱线		赖曼线系(Å)	巴耳末线系(Å)	帕邢线系(Å)
H	1	1215.7	6564.7	18756
	2	1025.7	4862.7	12822
	3	972.5	4341.7	10941
	4	949.8	4102.9	10052
He^+	1	303.8	1640.5	4687.2
	2	256.3	1215.2	3204.1
	3	243.0	1085.0	2734.2
	4	237.3	1025.3	2512.0
Li^{2+}	1	135.0	729.1	2083.1
	2	113.9	540.1	1424.0
	3	108.0	482.2	1215.1
	4	105.5	455.7	1116.4
C^{5+}	1	33.8	182.3	520.7
	2	28.5	135.0	356.0
	3	27.0	120.5	303.8
	4	26.4	113.9	279.1

1-11 粒子在一维无限深方势阱

$$V(x)=\begin{cases}0, & 0\leqslant x\leqslant a\\ \infty, & x<0 \text{ 和 } x>a\end{cases}$$

中运动，试应用玻尔-索末菲量子化条件式(1.5-24)求体系能量的可能取值。另应用德布罗意关系式 $p=\frac{h}{\lambda}$ 再求之。

答：$E_n=\frac{n^2h^2}{8ma^2}$，　$n=1,2,3,\cdots$

1-12　应用玻尔-索末菲量子化条件式(1.5-24)，求出一维谐振子[势能 $V(x)=\frac{1}{2}m\omega^2x^2$]的能量允许值。

答：$E_n=n\hbar\omega$，　$n=1,2,3,\cdots$

1-13　应用玻尔-索末菲量子化条件，试求电子在恒定均匀磁场中作圆周运动的可能轨道半径。

答：$r_n=(\frac{n\hbar c}{eB})^{1/2}$，　$n=1,2,3,\cdots$

1-14　一个光子电离处于基态的氢原子，被电离的电子重新和质子结合成处于第一激发态的氢原子同时发射波长为 466Å 的光子。试求原入射光子的能量和被电离电子的动能。

答：入射光子能量：36.8eV，被电离电子的动能：23.2eV

1-15　当氢原子从初定态跃迁到激发能(这个定态与基态的能量差)为 10.20eV 的末定态，发射一个波长为 4861Å 的光子，试确定初定态的结合能(电子从这个定态电离所需的能量)。

答：0.85eV

1-16　在夫兰克-赫兹实验中，若容器内充以氢原子蒸气，用能量为 12.5eV 的电子束轰击基态氢原子，问可以同时观测到哪些波长的光谱线？

答：可同时观测到三条谱线，其波长分别为：1026Å，1216Å，6563Å

1-17　对于氢原子：

(1)试计算电子在量子数为 n 的圆周轨道上运动的频率、线速度和线加速度；

(2)证明，若 $n>>1$，则电子由 $n+1$ 轨道跃迁到 n 轨道的玻尔频率即是电子绕第 n 圆周轨道运动的频率。

答：频率 $\upsilon=\frac{4\pi^2me^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2n^3h^3}$，线速度 $v=\frac{2\pi e^2}{(4\pi\varepsilon_0)nh}$，线加速度 $a=\frac{(2\pi)^4me^6}{(4\pi\varepsilon_0)^3n^4h^4}$

1-18　氢原子由 $n=4$ 能级向 $n=1$ 能级跃迁时发射一个光子。计算氢原子的反冲能量，并且证明反冲能量远小于能级差 E_4-E_1。

答：氢原子的反冲能量为 8.67×10^{-8}eV，其中 $1\text{eV}=1.96\times10^{-6}m_ec^2$

1-19 计及原子核的有限质量效应，计算氢、重氢和超重氢原子之间 H_α 线的波长差。

答：H_α 线是氢原子巴耳末线系中的第一条谱线。

$\lambda_D-\lambda_p=1.79\text{Å}$，$\lambda_T-\lambda_p=1.19\text{Å}$，$\lambda_T-\lambda_D=-0.60\text{Å}$

1-20 将原子核的质量近似表为 $M=AM_p$，式中 M_p 是质子的质量，A 是核子数。试对于原子氢、重氢和离子 $^4He^+$，求核的有限质量效应对玻尔能级 E_n 的相对修正 $\frac{\Delta E_n}{E_n}$。

答：氢：$-\frac{\Delta E_n}{E_n}\times10^4=5.44$，重氢：$-\frac{\Delta E_n}{E_n}\times10^4=2.72$，$^4He^+$：$-\frac{\Delta E_n}{E_n}\times10^4$ $=1.36$

1-21 已知钠原子光谱主线系第一条谱线的波长为 5893Å，辅线系系限的波长为 4086Å。试求：

(1)3s 和 3p 的光谱项量子亏损 Δ_s、Δ_p 和能量；

(2)钠原子的电离电势和第一激发电势。

答：(1)$\Delta_{3s}=1.36$，$\Delta_{3p}=0.89$，$E_{3,\Delta_{3s}}=-5.14\text{eV}$，$E_{3,\Delta_{3p}}=-3.04\text{eV}$

(2)$V_\infty=5.14$ 伏，$V_1=2.1$ 伏

1-22 计算德布罗意波长：

(1)$m=1\text{kg}$、$v=1\text{ms}^{-1}$的质点；

(2)$E=1\text{eV}$、10^3eV、10^6eV 和 10^9eV 的自由电子；

(3)$E=1\text{eV}$ 和 10^3eV 的自由质子；

(4)$E=0.02\text{eV}$ 的自由中子；

(5)$E=5\text{MeV}$ 的 α 粒子。

答：(1)6.63×10^{-24}Å；(2)12.25Å、0.39Å、0.012Å、3.88×10^{-4}Å；(3)0.29Å、9.04×10^{-3}Å；(4)2.01Å；(5)6.39×10^{-5}Å

1-23 试求高速运动粒子的德布罗意波长与能量之间的关系式。

答：$\lambda=hc/[E^2-(m_0c^2)^2]^{1/2}$

1-24 显微镜下可显示出最小图像的尺寸是波长的数量级。故光学显微镜分辨本领的理论极限为 10^3Å 的数量级。问：

(1)电子显微镜中，若电子被加速到能量为 150KeV，则其分辨本领的理论极限数量级是多少？

(2)若改用能量为 150KeV 的质子束照射图像，其分辨本领的极限又约

是多少?

答:(1)3×10^{-2}Å,(2)7×10^{-4}Å

1-25 NaCl 晶体的原子间距为 2.81Å。一束热中子在 NaCl 晶体上衍射在 20°方向得到一级衍射峰。求热中子的动能。

答:0.0221eV

第二章　量子力学原理(Ⅰ)：波函数及薛定谔方程

上一章叙述的原子实验现象是建立量子力学的基础。本章和下一章叙述量子力学的基本原理，它反过来又是解释原子现象和所有非相对论性微观体系现象的基础。量子力学的理论框架是由下列五条假设构成的。

假设一　微观体系的运动状态由相应的归一化波函数描述。

假设二　微观体系的运动状态波函数随时间变化的规律遵从薛定谔方程。

假设三　力学量由相应的线性厄密算符表示。

假设四　力学量算符之间有确定的对易关系，称为量子条件；坐标算符的三个直角坐标系分量 $\hat{x}_1$、$\hat{x}_2$、$\hat{x}_3$ 与动量算符的三个直角坐标系分量 $\hat{p}_1$、$\hat{p}_2$、$\hat{p}_3$ 之间的对易关系为 $\hat{x}_j\hat{x}_k-\hat{x}_k\hat{x}_j=0$，$\hat{p}_j\hat{p}_k-\hat{p}_k\hat{p}_j=0$，$\hat{x}_j\hat{p}_k-\hat{p}_k\hat{x}_j=i\hbar\delta_{kj}$，$(j,k=1,2,3)$，称为基本量子条件；力学量算符由其相应的量子条件确定。

假设五　全同的多粒子体系的波函数对于任意一对粒子交换而言具有对称性：玻色子系的波函数是对称的，费密子系的波函数是反对称的。

量子力学对微观体系运动状态的描述和对力学量的表示不是一回事，这与经典力学不同。假设一和假设二分别指出微观体系量子态的描述方式和态随时间演化的动力学规律，这在本章叙述。假设三和假设四分别指出力学量的表示方式和力学量取值(有些力

学量的取值量子化)的动力学规律，将在下一章叙述。对这四条假设的认识还将通过以后几章的阐述逐渐深化。假设五在第九章叙述。量子力学的这些假设的提出是建立在实验事实基础上的，其正确性也已经实验事实检验。

§2.1 波函数及其统计解释

2.1-1 波函数

实物粒子的运动具有波粒二象性，因此量子力学用坐标 $\boldsymbol{r}$ 和时间 t 的复函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 来描述粒子的波动状态，称 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 为波函数或态函数。

粒子自由运动如果有确定的动量 $\boldsymbol{p}$，因而相应有确定的非相对论性能量 $E=\dfrac{p^2}{2m}$(m 是粒子的质量)，则按照德布罗意关系式(1.6-2)和式(1.6-1)，与粒子相伴随的德布罗意波有确定的波矢 $\boldsymbol{k}=\dfrac{\boldsymbol{p}}{\hbar}$(波长 $\lambda=\dfrac{h}{p}$)和确定的角频率 $\omega=\dfrac{E}{\hbar}$(频率 $\upsilon=\dfrac{E}{h}$)，表明粒子的自由运动伴随着平面波动。描述平面波动的波函数是

$$\Psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r},t)=A\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}=A\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)/\hbar} \tag{2.1-1}$$

式中 A 是常量，$E=\dfrac{p^2}{2m}$。

粒子作自由运动是指它没有处在力场中，因而也可以伴随着这样的波动，即为若干平面波的线性叠加，波函数为

$$\begin{aligned}\Psi(\boldsymbol{r},t)&=\int C(\boldsymbol{p})\Psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z\\&=\int C(\boldsymbol{p})A\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)/\hbar}\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z\end{aligned} \tag{2.1-2}$$

式中叠加系数 $C(\boldsymbol{p})$ 与时间 t 无关(见§2.2)。

粒子若是处在力场中，则运动状态较为复杂，描述粒子波动状态的波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 应取相应的形式。以后如果没有作特别的说明，所讨论的都是粒子在力场中的运动。

2.1-2 波函数的统计解释

现在来探讨，物理上对描述粒子波动状态的波函数应作怎样的解释？即实物粒子的波粒二象性是什么含意？波动性与粒子性之间应如何联系？

电子的衍射实验表明，粒子不是物质波包，波也不是由粒子组成的。因为实验中可以做得入射电子流的强度微弱到电子几乎是前一个已经打到收集器或照相底片上后一个才从电子枪射出，实验显示出，一方面一个电子入射并不形成衍射花样而只在照相底片上造成一个感光点，另一方面即使电子之间没有联系但只要电子束入射的时间足够长，照相底片上就得出完美的衍射花样。可见，单个电子在运动过程中总保持着完整的颗粒性，但是运动行为具有波动性。

由此看来，不能片面地夸大粒子的波动性和粒子性两方面中的哪一面，也不能用经典力学的概念来理解粒子的波动性和粒子性，而应当从实验事实出发正确认识粒子的波粒二象性。再来分析电子晶体衍射实验中照相底片上的衍射图样。一方面从电子的波动性看，衍射图样反映出波在照相底片上各点的强度分布 $|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2$，衍射图样中亮的地方是波强度大的地方，而暗的地方是波强度小的地方；另一方面从电子的粒子性看，衍射图样又反映出打到照相底片上各点的电子数目分布，衍射图样中亮的地方是到达的电子数目多的地方，而暗的地方是到达的电子数目少的地方。对单个电子来说，衍射图样反映出一个电子被散射后打到照相底片上各点的几率分布，亮的地方是电子出现的几率大的地方，而暗的地方是电子出现的几率小的地方。综合电子的波动性和粒子性两方面来看，可知电子波在照相底片上各点的强度正比于一个电子在底片上相应各点出现的几率。

一般地说，粒子的运动状态用波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 描述，时刻 t 波在空间一点 $\boldsymbol{r}$ 的强度 $|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2$ 正比于该时刻 t 粒子在该点 $\boldsymbol{r}$ 出

现的几率。这就是玻恩于1926年对粒子的波动性所作的统计解释。按照这个解释，物质波乃是粒子的几率波，粒子本身始终保持是完整一颗颗的，但是粒子的运动没有轨道，任一时刻在空间各点都有出现的几率；不过，描述粒子运动状态的波函数$\Psi(\boldsymbol{r},t)$本身并没有直接的物理意义，而是波的强度$|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2$才有明确的物理意义，它给出粒子时刻$t$在空间各点出现的几率分布（即坐标取值的几率分布）。

2.1-3 波函数归一化；δ函数与平面波波函数的归一化

按照波函数的统计解释，要求粒子任一时刻在空间各点出现的几率总和为一，即要求波函数$\Psi(\boldsymbol{r},t)$满足所谓归一化条件

$$\int|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2 d\tau=1 \qquad (2.1\text{-}3)$$

如果所用的波函数$\Psi(\boldsymbol{r},t)$没有满足归一化条件，则应将$\Psi(\boldsymbol{r},t)$乘以归一化常数N，使得有

$$\int|N\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2 d\tau=1 \qquad (2.1\text{-}4)$$

这称为将波函数归一化。归一化常数N取为正实数，等于

$$N=\frac{1}{\left[\int|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2 d\tau\right]^{1/2}} \qquad (2.1\text{-}5)$$

由于对几率分布来说，有意义的只是相对几率分布，而$\Psi(\boldsymbol{r},t)$与$N\Psi(\boldsymbol{r},t)$描述完全相同的相对几率分布，因此$\Psi(\boldsymbol{r},t)$与$N\Psi(\boldsymbol{r},t)$描述粒子的同一个运动状态。波函数$\Psi(\boldsymbol{r},t)$归一化后，$|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2 d\tau$为粒子时刻$t$在$\boldsymbol{r}$点附近体积元$d\tau$内出现的几率，$|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2$则是粒子时刻$t$在$\boldsymbol{r}$点出现的几率密度（即坐标取值为$\boldsymbol{r}$的几率密度）。

现在来求粒子自由运动的平面波波函数式(2.1-1)的归一化常数A。这是粒子运动最简单的情况，但是偏偏其平面波波函数不能按式(2.1-3)的要求归一化，因为粒子坐标取任意$\boldsymbol{r}$值的几率密

度$|\Psi_p(\boldsymbol{r},t)|^2$恒为常量$A^2$，故几率总和$\int_\infty|\Psi_p(\boldsymbol{r},t)|^2\mathrm{d}\tau$为无限大，若按式(2.1-3)归一化，将得到归一化常数A等于零。能够按式(2.1-3)归一化的波函数称为它的绝对值平方在粒子运动的整个空间中是可以积分的(简称为是平方可积的)。任何真实体系的运动状态波函数总是平方可积的。可是粒子自由运动的平面波状态是一种理想化的状态，平面波波函数不是平方可积的。下面利用狄喇克δ函数将平面波波函数归一化，求出归一化常数。为简明起见，具体讨论粒子在一维空间中自由运动的情况，平面波波函数由式(2.1-1)改写为

$$\Psi_p(x,t)=A\mathrm{e}^{i(px-Et)/\hbar} \tag{2.1-6}$$

式中$E=\dfrac{p^2}{2m}$。注意到粒子的动量取值并不是量子化的，而是在区间$(-\infty,\infty)$内连续取所有实数值(将在§3.4中证明)，因此粒子自由运动如果说有确定的动量，不能理解为粒子动量的确定值是p，而应当理解为取值是$(p-\delta p,p+\delta p)$，于是平面波波函数归一化表示式由

$$\int_{-\infty}^{\infty}|A\mathrm{e}^{i(px-Et)/\hbar}|^2\mathrm{d}x=A^2\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-ipx/\hbar}\mathrm{e}^{ipx/\hbar}\mathrm{d}x=1$$

应改写为

$$\int_{p-\delta p}^{p+\delta p}\mathrm{d}p'A^2\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-ip'x/\hbar}\mathrm{e}^{ipx/\hbar}\mathrm{d}x=1 \tag{2.1-7}$$

再利用狄喇克引入的δ函数。它是一种广义函数，只在积分号下才真正有意义，但通常将它定义为

$$\delta(x-x_0)=\begin{cases}\infty, & x=x_0\\ 0, & x\neq x_0\end{cases} \tag{2.1-8}$$

以保证有

$$\int_{x_0-\delta x_0}^{x_0+\delta x_0}\delta(x-x_0)\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{\infty}\delta(x-x_0)\mathrm{d}x=1 \tag{2.1-9}$$

δ函数有以下基本性质：

$$\left.\begin{aligned}&\delta^*(x)=\delta(x), \quad \text{为实函数}\\&\delta(-x)=\delta(x), \quad \text{为偶函数}\\&\delta(\alpha x)=\frac{1}{|\alpha|}\delta(x)\\&\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x-x_0)\mathrm{d}x=f(x_0)\\&x\delta(x)=0\\&x\delta(x-x_0)=x_0\delta(x-x_0)\end{aligned}\right\} \tag{2.1-10}$$

等等(请读者自行证明)。它也可以看成是某些普通函数的特定极限,例如:

$$\left.\begin{aligned}&\delta(x)=\lim_{\alpha\to\infty}\frac{\sin(\alpha x)}{\pi x}\\&\delta(x)=\lim_{\alpha\to\infty}\frac{\sin^2(\alpha x)}{\pi\alpha x^2}\\&\delta(x)=\lim_{\alpha\to 0^+}\frac{\alpha}{\pi(x^2+\alpha^2)}\\&\delta(x)=\lim_{\alpha\to\infty}\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2}\mathrm{e}^{-\alpha x^2}\end{aligned}\right\} \tag{2.1-11}$$

以及

$$\delta(x)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{ikx}\mathrm{d}k \tag{2.1-12}$$

等等[请读者自行证明,它们满足式(2.1-8)和式(2.1-9)]。

将式(2.1-7)与式(2.1-9)比较,有

$$A^2\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{i(p-p')x/\hbar}\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi_{p'}^*(x)\Psi_p(x)\mathrm{d}x=\delta(p-p') \tag{2.1-13}$$

再与式(2.1-12)比较,得 $\quad A=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}$

于是,粒子一维自由运动的平面波已归一化的波函数式(2.1-6)写成

$$\Psi_p(x,t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\mathrm{e}^{-i(px-Et)/\hbar}, \qquad E=\frac{p^2}{2m} \tag{2.1-14}$$

称 $\Psi_p(x,t)$正交归一化成 δ 函数，由式(2.1-13)表述。如果粒子在三维空间中自由运动，其平面波波函数式(2.1-1)的归一化常数可直接看出为 $A=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}$，式(2.1-1)归一化后写成

$$\Psi_p(\boldsymbol{r},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{i(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)/\hbar},\quad E=\frac{p^2}{2m} \tag{2.1-15}$$

称 $\Psi_p(\boldsymbol{r},t)$正交归一化成 δ 函数：

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} A^2 e^{i(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}')\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}d\tau=\iiint_{-\infty}^{\infty}\Psi_{p'}^*(\boldsymbol{r})\Psi_p(\boldsymbol{r})d\tau=\delta(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}')$$
$$=\delta(p_x-p_x{}')\delta(p_y-p_y{}')\delta(p_z-p_z{}') \tag{2.1-16}$$

2.1-4 粒子动量取值的几率分布

粒子在一定的运动状态下，对于每一时刻 t，不仅坐标的取值有确定的几率分布，而且动量的取值也有确定的几率分布。下面说明这一点。将粒子运动状态的波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$作傅里叶展开

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=\int C(\boldsymbol{p},t)\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}dp_x dp_y dp_z \tag{2.1-17}$$

其逆变换为

$$C(\boldsymbol{p},t)=\int\Psi(\boldsymbol{r},t)\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{-i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}d\tau \tag{2.1-18}$$

可以看出，$C(\boldsymbol{p},t)$与 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$之间有一一对应的关系，$\Psi(\boldsymbol{r},t)$给定后 $C(\boldsymbol{p},t)$由式(2.1-18)完全确定，同样地 $C(\boldsymbol{p},t)$给定后 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$由式(2.1-17)也完全确定。现在通过分析电子晶体衍射实验中照相底片上的衍射图样来给出物理上对 $C(\boldsymbol{p},t)$的解释。一方面从电子的波动性看，式(2.1-17)表明，电子从晶体表面反射后的运动状态 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$可以看成是所有平面波的线性叠加，式中 $C(\boldsymbol{p},t)$是动量为 $\boldsymbol{p}$ 的平面波 $\Psi_p(\boldsymbol{r})=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}$的波幅，其绝对值的平方 $|C(\boldsymbol{p},t)|^2$是平面波 $\Psi_p(\boldsymbol{r})$的相对强度，它作为粒子动量 $\boldsymbol{p}$ 的函数，给出在电子的运动状态 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$中包含的所有平面波的相对强

度分布；电子的晶体衍射图样反映出电子从晶体表面反射后的运动状态中所包含平面波的相对强度分布，不同动量 $\boldsymbol{p}$ 的平面波朝不同的方向传播到达照相底片上的不同地方，衍射图样中亮的地方是相对强度大的平面波传播到达的地方，而暗的地方是相对强度小的平面波传播到达的地方。另一方面从电子的粒子性看，电子的晶体衍射图样反映出电子束从晶体表面反射后动量取值为各个不同 $\boldsymbol{p}$ 的电子数目分布，不同动量 $\boldsymbol{p}$ 的电子朝不同的方向运动到达照相底片上的不同地方，衍射图样中亮的地方是有很多电子其动量 $\boldsymbol{p}$ 指向的地方，而暗的地方是只有很少电子其动量 $\boldsymbol{p}$ 指向的地方；对单个电子来说，衍射图样就反映出一个电子被晶体表面反射后动量取值为各个不同 $\boldsymbol{p}$ 的几率分布。综合电子的波动性和粒子性两方面来看，可知散射电子波所包含的平面波 $\Psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})$ 的相对强度正比于电子动量取值为 $\boldsymbol{p}$ 的几率。

推广到一般情况，粒子的运动状态用波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 描述，将 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 作傅里叶展开，如式(2.1-17)所示，则其傅里叶变换的绝对值平方 $|C(\boldsymbol{p},t)|^2$ 正比于粒子在态 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 下时刻 t 动量取值为 $\boldsymbol{p}$ 的几率。

容易证明，如果波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 已经归一化，如式(2.1-3)所示，则 $C(\boldsymbol{p},t)$ 必定也已经归一化，即

$$\int |C(\boldsymbol{p},t)|^2 \mathrm{d}p_x \mathrm{d}p_y \mathrm{d}p_z = 1 \tag{2.1-19}$$

事实上，利用式(2.1-18)，有

$$\begin{aligned}
\int |C(\boldsymbol{p},t)|^2 \mathrm{d}p_x \mathrm{d}p_y \mathrm{d}p_z &= \int \mathrm{d}p_x \mathrm{d}p_y \mathrm{d}p_z \\
&\cdot \int \Psi^*(\boldsymbol{r},t) \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar} \mathrm{d}\tau \int \Psi(\boldsymbol{r}',t) \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}'/\hbar} \mathrm{d}\tau' \\
&= \iint \Psi^*(\boldsymbol{r},t)\Psi(\boldsymbol{r}',t)\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\mathrm{d}\tau \mathrm{d}\tau' \\
&= \int |\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2 \mathrm{d}\tau \\
&= 1
\end{aligned} \tag{2.1-20}$$

在上面的推演过程中，用到三维情况下的式(2.1-12)以及式(2.1-10)中 δ 函数的第四个性质。这样，$|C(\boldsymbol{p},t)|^2$ 就是粒子在态 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$下，时刻 t 动量取值为 $\boldsymbol{p}$ 的几率密度，它作为 $\boldsymbol{p}$ 的函数，就是粒子动量取值的几率分布函数。

因此，粒子归一化的波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$的傅里叶变换的绝对值平方$|C(\boldsymbol{p},t)|^2$ 给出粒子在运动状态 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$下动量取值的几率分布。

2.1-5 坐标和动量的期望值

粒子在一个确定的运动状态下，由波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$既然可以完全确定地给出粒子坐标取值的几率分布函数和动量取值的几率分布函数，也就可以分别给出粒子的坐标和动量在态 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$下任意时刻 t 的统计平均值，量子力学中称为期望值。为简明起见，先以粒子在一维空间中运动的情况作具体讨论，然后再推广到粒子在三维空间中运动的情况。

假定粒子的运动状态波函数 $\Psi(x,t)$已经归一化，则在态 $\Psi(x,t)$下，坐标 x 的期望值为

$$\overline{x}=\int_{-\infty}^{\infty}x|\Psi(x,t)|^2\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*(x,t)x\Psi(x,t)\mathrm{d}x \tag{2.1-21}$$

动量 p 的期望值为

$$\overline{p}=\int_{-\infty}^{\infty}p|C(p,t)|^2\mathrm{d}p \tag{2.1-22}$$

如果要直接利用归一化波函数 $\Psi(x,t)$来计算动量的期望值，可将式(2.1-18)代入上式，有

$$\begin{aligned}\overline{p}&=\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*(x',t)\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\mathrm{e}^{ipx'/\hbar}\mathrm{d}x'\\&\quad\cdot\int_{-\infty}^{\infty}p\Psi(x,t)\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\mathrm{e}^{-ipx/\hbar}\mathrm{d}x\\&=\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*(x',t)\mathrm{e}^{ipx'/\hbar}\mathrm{d}x'\end{aligned}$$

$$\cdot \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x,t)\left(-\frac{\hbar}{i}\right)\frac{\partial}{\partial x} \times \mathrm{e}^{-ipx/\hbar}\mathrm{d}x$$

进行分部积分，假定粒子的运动是在空间有限的范围内，波函数 $\Psi(x,t)$ 在边界 $x\to\pm\infty$ 处等于零，得

$$\bar{p}=\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*(x',t)\mathrm{e}^{ipx'/\hbar}\mathrm{d}x'\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-ipx/\hbar}\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\Psi(x,t)\mathrm{d}x$$

$$=\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\delta(x'-x)\Psi^*(x',t)\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\Psi(x,t)\mathrm{d}x'\mathrm{d}x$$

即

$$\bar{p}=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*(x,t)\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\Psi(x,t)\mathrm{d}x \tag{2.1-23}$$

对于粒子在三维空间中运动的情况，有

$$\bar{\boldsymbol{r}}=\int\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\boldsymbol{r}\Psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau \tag{2.1-24}$$

$$\bar{\boldsymbol{p}}=\int\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\frac{\hbar}{i}\nabla\Psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau \tag{2.1-25}$$

式中

$$\nabla\equiv\boldsymbol{i}\frac{\partial}{\partial x}+\boldsymbol{j}\frac{\partial}{\partial y}+\boldsymbol{k}\frac{\partial}{\partial z} \tag{2.1-26}$$

式(2.1-24)和式(2.1-25)表明，粒子在态 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 下，若要得到坐标和动量的期望值，可以将波函数归一化，并且将坐标和动量分别用算符表示：

$$\boldsymbol{r}\longrightarrow\hat{\boldsymbol{r}}=\boldsymbol{r} \tag{2.1-27}$$

$$\boldsymbol{p}\longrightarrow\hat{\boldsymbol{p}}=\frac{\hbar}{i}\nabla \tag{2.1-28}$$

再分别按式(2.1-24)和式(2.1-25)计算。坐标和动量的期望值的求得，一方面依赖于粒子所处运动状态的归一化波函数，另一方面也依赖于表示坐标和动量的算符。

上面的结论可以直接推广到粒子的另外一些力学量，如势能 $V(\boldsymbol{r})$、动能 $T=\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}$ 以及哈密顿函数 $H=\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}+V(\boldsymbol{r})$。将这些力学量分别用相应的算符表示，有

$$V(\boldsymbol{r})\longrightarrow\hat{V}=V(\hat{\boldsymbol{r}})=V(\boldsymbol{r}) \tag{2.1-29}$$

$$T\longrightarrow\hat{T}=\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m}=\frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\nabla\right)^2=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

式中
$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2} \qquad (2.1\text{-}30)$$

$$H \longrightarrow \hat{H}=\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m}+V(\hat{\boldsymbol{r}})=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r}) \qquad (2.1\text{-}31)$$

则粒子在态$\Psi(\boldsymbol{r},t)$下，上述力学量的期望值分别为

$$\overline{V}=\int \Psi^*(\boldsymbol{r},t)V(\boldsymbol{r})\Psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau \qquad (2.1\text{-}32)$$

$$\overline{T}=\int \Psi^*(\boldsymbol{r},t)(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2)\Psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau \qquad (2.1\text{-}33)$$

$$\overline{H}=\int \Psi^*(\boldsymbol{r},t)[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})]\Psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau \qquad (2.1\text{-}34)$$

例如，对于粒子在一维空间中运动的情况，具体推算动能的期望值，有

$$\begin{aligned}
\overline{T} &=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{p^2}{2m}|C(p,t)|^2\mathrm{d}p \\
&=\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*(x',t)\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\mathrm{e}^{ipx'/\hbar}\mathrm{d}x' \\
&\cdot\int_{-\infty}^{\infty}\frac{p^2}{2m}\Psi(x,t)\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\mathrm{e}^{-ipx/\hbar}\mathrm{d}x \\
&=\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p\,\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*(x',t)\mathrm{e}^{ipx'/\hbar}\mathrm{d}x' \\
&\cdot\int_{-\infty}^{\infty}\Psi(x,t)\frac{1}{2m}(-\frac{\hbar}{i})^2\,\frac{\partial^2}{\partial x^2}\mathrm{e}^{-ipx/\hbar}\mathrm{d}x \\
&=\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p\,\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*(x',t)\mathrm{e}^{ipx'/\hbar}\mathrm{d}x' \\
&\cdot\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-ipx/\hbar}\frac{1}{2m}(\frac{\hbar}{i})^2\,\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x,t)\mathrm{d}x \\
&=\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\delta(x'-x)\Psi^*(x',t)\frac{1}{2m}(\frac{\hbar}{i}\,\frac{\partial}{\partial x})^2\Psi(x,t)\mathrm{d}x \\
&=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*(x,t)(-\frac{\hbar^2}{2m}\,\frac{\partial^2}{\partial x^2})\Psi(x,t)\mathrm{d}x
\end{aligned} \qquad (2.1\text{-}35)$$

2.1-6 量子态；量子力学的第一条假设

实验证实实物粒子具有波粒二象性，粒子在运动过程中其内

禀属性（如质量、电荷等）保持粒子性，而运动行为呈波动性。在量子力学中，是如何用波函数来描述和确定这种具有波粒二象性的粒子的运动状态呢？

运动状态（简称为状态或态）是指一个体系的每一种可能的运动方式，即在受到独立的、互不矛盾的和完全的条件限制下而确定的每一种运动方式。经典体系的运动状态的确定是决定性的。以经典的一个质点运动为例，质点在时刻 t 的坐标和动量同时有确定值 $\boldsymbol{r}(t)$ 和 $\boldsymbol{p}(t)$，它们就作为限制条件唯一地和完全地确定质点在该时刻 t 的状态，因为质点其它所有的力学量都是坐标和动量的函数，已知这两个量在时刻 t 的值也就确定了其它所有力学量在时刻 t 的值，质点在时刻 t 的运动方式就完全确定。但是，不可能对微观体系的运动状态作决定性的确定，具有波粒二象性的粒子在一个态下，坐标和动量一般来说在任一时刻同时都没有确定值，而是分别有确定的取值几率分布。不过，微观体系的运动状态不可能决定性地确定并不等于说不可能确定。如上所述，粒子在由波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 描述的态下，坐标取值有确定的几率分布，动量取值也有确定的几率分布。后面还会看到，粒子其它所有力学量的取值也都有确定的几率分布。于是，从波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 出发，得出诸力学量在时刻 t 各自取值的几率分布，可以用它们共同作为限制条件来确定粒子在时刻 t 的状态。波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 随时间演化，诸力学量各自取值的几率分布就跟着随时间演化，这样描述粒子的运动状态随时间演化。因此，微观体系运动状态的确定是非决定性的、统计性的。称微观体系的态为量子态。在量子力学中，用本身并没有直接物理意义的波函数来描述微观体系的量子态。

微观体系的运动状态由相应的波函数完全地描述。波函数归一化以后，给出粒子在这个运动状态下，在任一时刻 t 时坐标、动量以及其它所有力学量取值的几率分布，用它们来统计性地完全确定这个运动状态。这就是量子力学的第一条假设。

§2.2 态叠加原理

物质波作为一种波动，与其它种类的波动一样，必定遵从波的叠加原理；但它是几率波，因此对波的叠加原理要赋予统计解释。这就构成量子力学的态叠加原理。

仍从考察电子的衍射实验着手分析。为简明起见，讨论电子的双缝干涉实验，如图 2.2-1(a)所示意。入射电子束穿过双缝后，在

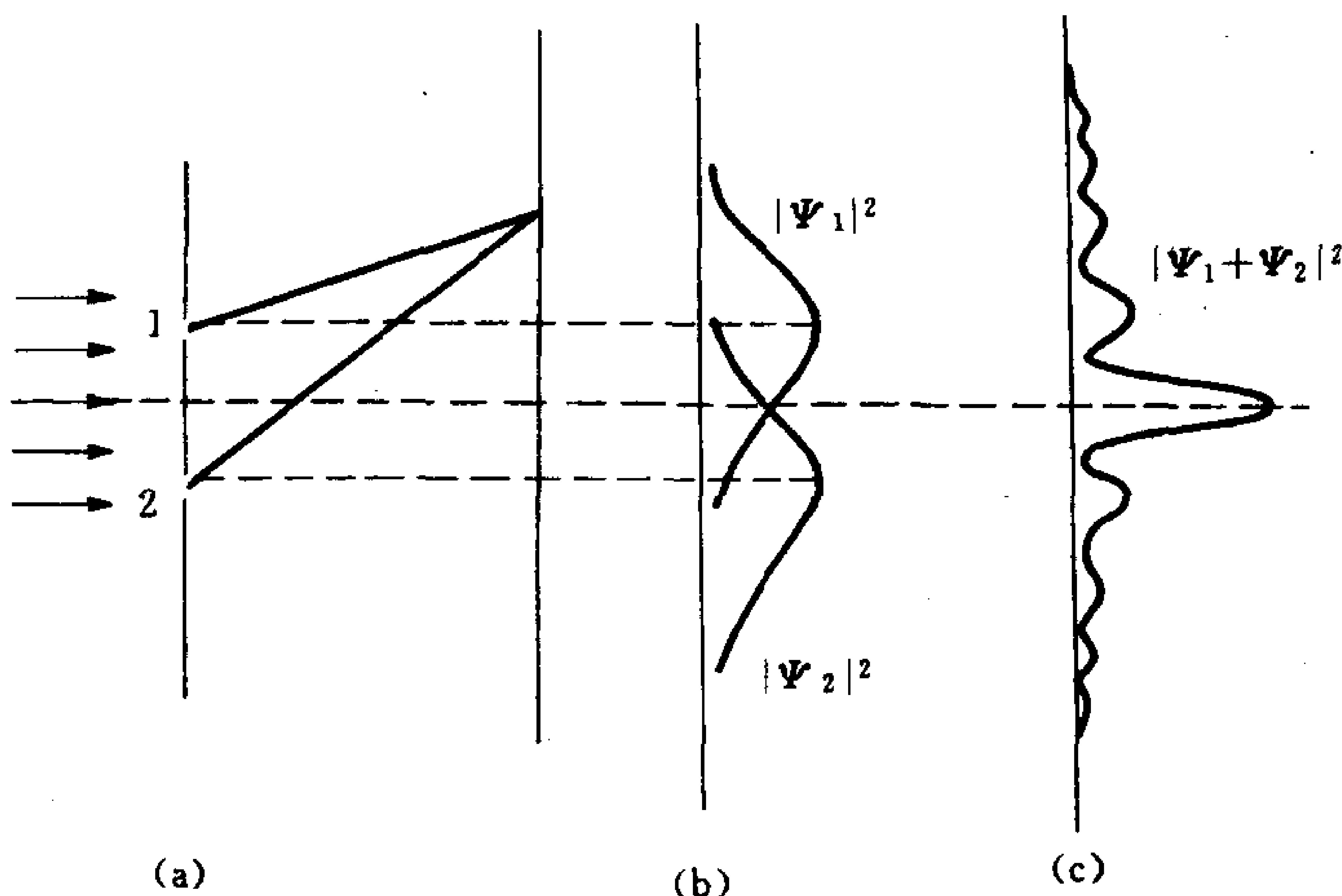


图 2.2-1　电子双缝干涉实验结果示意图

屏上形成干涉图样。如果将缝 2 关上，只留单缝 1 开着，记电子穿过单缝 1 后的状态波函数为 $\Psi_1(\boldsymbol{r},t)$，则电子束在屏上形成的衍射图样由波函数 $\Psi_1(\boldsymbol{r},t)$ 在屏上的强度分布 $|\Psi_1(\boldsymbol{r},t)|^2$ 决定。如果将缝 1 关上，只留单缝 2 开着，记电子穿过单缝 2 后的状态波函数为 $\Psi_2(\boldsymbol{r},t)$，则电子束在屏上形成的衍射图样由波函数 $\Psi_2(\boldsymbol{r},t)$ 在屏上的强度分布 $|\Psi_2(\boldsymbol{r},t)|^2$ 决定。如图 2.2-1(b)所示。但是若将两个缝都开着，记电子穿过双缝后的状态波函数为 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$，电

子束在屏上形成的干涉图样应由波函数$\Psi(\boldsymbol{r},t)$在屏上的强度分布$|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2$决定。实验结果表明

$$|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2\neq|\Psi_1(\boldsymbol{r},t)|^2+|\Psi_2(\boldsymbol{r},t)|^2 \qquad (2.2\text{-}1)$$

而是有

$$\begin{aligned}|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2&=|\Psi_1(\boldsymbol{r},t)+\Psi_2(\boldsymbol{r},t)|^2\\&=|\Psi_1(\boldsymbol{r},t)|^2+|\Psi_2(\boldsymbol{r},t)|^2+2\mathrm{Re}(\Psi_1^*\Psi_2)\end{aligned} \qquad (2.2\text{-}2)$$

如图2.2-1(c)所示。这是由于电子穿过双缝后的状态既可能是$\Psi_1(\boldsymbol{r},t)$，也可能是$\Psi_2(\boldsymbol{r},t)$，然而实际上是$\Psi(\boldsymbol{r},t)$，它同时包含有$\Psi_1(\boldsymbol{r},t)$和$\Psi_2(\boldsymbol{r},t)$的成分，$\Psi_1(\boldsymbol{r},t)$和$\Psi_2(\boldsymbol{r},t)$互相叠加成干涉波$\Psi(\boldsymbol{r},t)$，由$|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2$决定屏上的干涉图样。与式(2.2-1)相比，式(2.2-2)右边多出Ψ_1与Ψ_2之间的干涉项$2\mathrm{Re}(\Psi_1^*\Psi_2)$，它使得屏上实际的干涉图样不同于由$|\Psi_1|^2$和$|\Psi_2|^2$分别决定的两个干涉图样的重叠。实验揭示出：电子如果既可能处于态$\Psi_1(\boldsymbol{r},t)$中，同时又可能处于态$\Psi_2(\boldsymbol{r},t)$中，则电子一定是处在由Ψ_1和Ψ_2叠加而成的态$\Psi(\boldsymbol{r},t)=C_1\Psi_1(\boldsymbol{r},t)+C_2\Psi_2(\boldsymbol{r},t)$中(由于屏上的干涉图样稳定，$C_1$、$C_2$均与时间无关)；$\Psi(\boldsymbol{r},t)$也是电子的一个可能运动状态。

推广到一般情况。一个微观体系如果可能处于态$\Psi_1(\boldsymbol{r},t)$中，同时又可能处于态$\Psi_2(\boldsymbol{r},t)$、$\Psi_3(\boldsymbol{r},t)$、…中，则这个体系一定是处于由这些态叠加而成的态$\Psi(\boldsymbol{r},t)$中

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=C_1\Psi_1(\boldsymbol{r},t)+C_2\Psi_2(\boldsymbol{r},t)+C_3\Psi_3(\boldsymbol{r},t)+\cdots \qquad (2.2\text{-}3)$$

式中的诸叠加系数C_1、C_2、C_3、…是复数并且均与时间无关；$\Psi(\boldsymbol{r},t)$也是这个体系的一个可能的运动状态。体系处于这个叠加态$\Psi(\boldsymbol{r},t)$下，一方面同时有处于态$\Psi_1(\boldsymbol{r},t)$、$\Psi_2(\boldsymbol{r},t)$、$\Psi_3(\boldsymbol{r},t)$、…的各一定的可能性；另一方面，这个由诸态Ψ_1、Ψ_2、Ψ_3…叠加而成的态$\Psi(\boldsymbol{r},t)$又是体系的单纯一个态，由这个态的波函数的绝对值平方$|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2=|C_1\Psi_1(\boldsymbol{r},t)+C_2\Psi_2(\boldsymbol{r},t)+C_3\Psi_3(\boldsymbol{r},t)+\cdots|^2$

(2.2-4)

决定粒子坐标的几率分布。这就称为量子力学的态叠加原理。

必须指出，不能用经典概念来理解量子力学的态叠加原理。经典波动的叠加是指两列波之间的叠加，不是同一体系的两个同时可能的波动状态之间的叠加。在玻尔的氢原子理论中，更没有说由电子的一个可能圆运动轨道和另一个可能圆运动轨道可以合成出电子新的一个可能圆运动轨道。另外，态叠加原理也不同于数学上将体系的一个波函数按一个基函数完备组展开。后者要求基函数组完备，但不要求基函数是描述这个体系运动状态的波函数，而且后者在展开式中，诸展开系数一般来说均与时间有关。

§2.3　薛定谔方程

现在来探求微观体系的运动状态随时间演化的规律，即体系状态波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 所满足的波动方程。这是量子力学描述微观体系运动的动力学方程。

2.3-1　方程的引出；量子力学的第二条假设

这个方程是不可能应用经典力学推导出来的，它的提出只能作为量子力学的一条假设，其正确性由从它得出的物理结果与实验事实是否符合来检验。薛定谔于 1926 年建立了这个方程，因而称为薛定谔方程。下面就来引出这个方程。

首先指出这个方程应具备的条件。方程自然应当含有体系的状态波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 对时间 t 的微商，并且由于 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 完全确定体系的运动状态，故方程只能含有 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 对 t 的一阶微商。而只含对时间一阶微商的方程若要描述波动过程，方程必须含有虚数 i。因此，方程的解 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 一般为复函数。方程自然又应当含有普朗克常数。方程应当是线性的，因为方程的解是要作为描述体系状态的波函数的，而体系的状态遵从态叠加原理，故要求方程的两个独立解的线性叠加也是方程的一个解。方程应含有一个以量子力学

方式表示的用来表征所讨论体系的力学量，表明不同微观体系的运动状态随时间演化有不同的规律。但是，方程的系数不应当包含状态的参量（如动量、能量等），因为一个体系的所有运动状态的波函数都要满足这个体系的波动方程。

综合上述，可以合理地将方程写成

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{r},t)=\hat{H}\Psi(\boldsymbol{r},t) \tag{2.3-1}$$

方程左边$\hbar=\frac{h}{2\pi}$是普朗克常数，算符$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$具有能量的量纲。方程右边的 $\hat{H}$ 是一个线性算符，包含空间坐标、时间 t 及对空间坐标的微商，也应具有能量的量纲，应当是一个表征所讨论体系的力学量算符。对应在经典力学中，一个质点的运动状态随时间演化的动力学规律——哈密顿正则方程组：

$$\frac{\mathrm{d}x_k}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial H}{\partial p_k},\quad \frac{\mathrm{d}p_k}{\mathrm{d}t}=-\frac{\partial H}{\partial x_k},\qquad k=1,2,3 \tag{2.3-2}$$

式中 H 是体系的哈密顿函数，用以表征所讨论的经典体系，于是可以合理地认为方程式(2.3-1)中的算符 $\hat{H}$ 就是体系的用算符表示的哈密顿量。

具体考察粒子自由运动的情况。粒子自由运动如果有确定的动量 $\boldsymbol{p}$，则运动状态为平面波，波函数如式(2.1-1)所示，即

$$\Psi_p(\boldsymbol{r},t)=A\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)/\hbar},\qquad E=\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} \tag{2.3-3}$$

它应当满足粒子自由运动的波动方程。现在由粒子自由运动方程的解来引出方程，将算符$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$作用于 $\Psi_p(\boldsymbol{r},t)$，有

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left[A\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)/\hbar}\right]=E\left[A\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)/\hbar}\right]$$

不难看出，如果用算符 $\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ 作用于 $\Psi_p(\boldsymbol{r},t)$，有

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\left[A\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)/\hbar}\right]=\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}\left[A\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)/\hbar}\right]$$

注意到粒子自由运动如果有确定的动量 $\boldsymbol{p}$，则有确定的能量 $E=\frac{p^2}{2m}$，综合上述两式，可得

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi_p(\boldsymbol{r},t)=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_p(\boldsymbol{r},t) \tag{2.3-4}$$

利用直接代入的方法容易证实，粒子自由运动由若干个对应于不同动量的平面波线性叠加而成的状态波函数

$$\begin{aligned}\Psi(\boldsymbol{r},t)&=\int C(\boldsymbol{p})\Psi_p(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z\\&=\int C(\boldsymbol{p})A\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)/\hbar}\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z\end{aligned} \tag{2.3-5}$$

也满足上面的方程。因此，可以认为粒子自由运动的任一运动状态波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 都满足方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{r},t)=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\boldsymbol{r},t) \tag{2.3-6}$$

对照方程式(2.3-1)可知，方程中的线性算符 $\hat{H}$ 为

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2=\frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\nabla\right)^2=\frac{\hat{p}^2}{2m} \tag{2.3-7}$$

它正是由经典力学中一个质点自由运动的哈密顿函数 $H=\frac{p^2}{2m}$ 将式中动量 $\boldsymbol{p}$ 用算符表示（$\boldsymbol{p}\longrightarrow\hat{\boldsymbol{p}}=\frac{\hbar}{i}\nabla$）而得到的。

推广到粒子在力场中运动的情况。在经典力学中，如果一个质点在力场中运动，设势能函数为 $V(\boldsymbol{r})$（一般情况下势场 $V(\boldsymbol{r})$ 也可以是时间 t 的函数），则体系的哈密顿函数为

$$H=\frac{p^2}{2m}+V(\boldsymbol{r}) \tag{2.3-8}$$

对应到量子力学中，将上式中坐标 $\boldsymbol{r}$ 和动量 $\boldsymbol{p}$ 分别用算符表示，见式(2.1-27)和式(2.1-28)，则体系的哈密顿算符为

$$\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}+V(\hat{\boldsymbol{r}})=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r}) \tag{2.3-9}$$

注意到方程式(2.3-1)的形式，假设体系的任一运动状态的波函数

$\Psi(\boldsymbol{r},t)$满足方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{r},t)=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\right]\Psi(\boldsymbol{r},t) \qquad (2.3\text{-}10)$$

再推广到完全一般的情况。讨论任一个非相对论性微观体系，不论它是单粒子体系还是多粒子体系，也不论它有无对应的经典体系，设它的哈密顿算符为 $\hat{H}$（可以与时间 t 有关），用来表征这个微观体系。假设这个体系的任一运动状态的波函数 $\Psi(t)$ 都满足如下所示的薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(t)=\hat{H}\Psi(t) \qquad (2.3\text{-}11)$$

这就是量子力学的第二条假设。

所有的实验事实都证明了薛定谔方程描述非相对论性微观体系的正确性。

2.3-2 几率守恒与几率流密度

讨论粒子在势场 $V(\boldsymbol{r})$ 中运动。根据体系的运动状态波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 随时间 t 演化满足薛定谔方程式(2.3-10)，可以得出粒子坐标的几率密度分布 $\rho(\boldsymbol{r},t)$ 随时间 t 演化的规律。事实上，设 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 在时刻 t 已经归一化，由

$$\rho(\boldsymbol{r},t)=|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2=\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\Psi(\boldsymbol{r},t) \qquad (2.3\text{-}12)$$

有

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\boldsymbol{r},t)=\frac{\partial\Psi^*(\boldsymbol{r},t)}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{r},t)+\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\frac{\partial\Psi(\boldsymbol{r},t)}{\partial t}$$

应用薛定谔方程式(2.3-10)及其复共轭式

$$\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{r},t)=\frac{1}{i\hbar}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\right]\Psi(\boldsymbol{r},t)$$

和

$$\frac{\partial}{\partial t}\Psi^*(\boldsymbol{r},t)=-\frac{1}{i\hbar}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\right]\Psi^*(\boldsymbol{r},t) \qquad (2.3\text{-}13)$$

故

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\boldsymbol{r},t)=-\frac{1}{i\hbar}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi^*(\boldsymbol{r},t)+V(\boldsymbol{r})\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\right]\Psi(\boldsymbol{r},t)$$

$$+\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\frac{1}{i\hbar}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\boldsymbol{r},t)+V(\boldsymbol{r})\Psi(\boldsymbol{r},t)\right]$$

$$=-\nabla\cdot\left[\frac{\hbar}{2mi}(\Psi^*\nabla\Psi-\Psi\nabla\Psi^*)\right]$$

记

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)=\frac{\hbar}{2mi}(\Psi^*\nabla\Psi-\Psi\nabla\Psi^*)$$

$$=\frac{1}{2m}(\Psi^*\hat{\boldsymbol{p}}\Psi+\Psi\hat{\boldsymbol{p}}^*\Psi^*)=\mathrm{Re}(\Psi^*\frac{\hat{\boldsymbol{p}}}{m}\Psi) \tag{2.3-14}$$

得到

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\boldsymbol{r},t)+\nabla\cdot\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)=0 \tag{2.3-15}$$

这就是描述粒子坐标的几率密度分布随时间演化的方程。它具有流体力学中连续性方程的形式，故知由式(2.3-14)表示的 $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)$ 是几率流密度矢量。

方程式(2.3-15)表明，薛定谔方程描述的粒子几率守恒。这个方程本身就是粒子几率守恒的微分表示式，它指出，粒子在空间某处出现的几率不会凭空地增加或减少，必定通过几率流的方式与空间另外处进行几率的相互传递。再将方程式(2.3-15)两边对全空间积分，还可以得到粒子几率守恒的积分表示式。由

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\iiint\limits_{全空间}\rho(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau=-\iiint\limits_{全空间}\nabla\cdot\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau=\oiint\limits_{S}\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S}$$

式中 S 表示包围全空间的封闭曲面，假定粒子的运动在有限的空间内，它的波函数在这个封闭曲面 S 上各点的值全为零，再注意到表示 $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)$ 的式(2.3-14)，故上式右边等于零，于是得到

$$\iiint\limits_{全空间}\rho(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau=常数(与时间\ t\ 无关) \tag{2.3-16}$$

上式表明，粒子在全空间出现的总几率是守恒的，粒子运动状态的波函数如果在某个时刻已经归一化，使得粒子在全空间出现的总几率等于一，则在另外的任一时刻粒子的波函数总是保持归一化，

即粒子在全空间出现的总几率始终为一。粒子在运动过程中，不会发生粒子的产生和湮没现象。薛定谔方程描述的粒子几率守恒，肯定了波函数满足的方程与波函数的统计解释这两者之间在理论上的互洽性。

2.3-3 波函数的标准条件

求解薛定谔方程必须预先给定初始条件和边界条件。方程的解作为描述体系运动状态的波函数，不同的边界条件对应于描述体系两类不同的状态，即束缚态和自由态。粒子的运动如果被势场束缚，使得波函数在空间无限远处的值全为零，称粒子处于束缚态。反之，粒子的运动如果没有受到势场束缚，理论上说可以出现在空间无限远处，则称粒子处于自由态。

除此之外，薛定谔方程的解若要能够作为描述体系运动状态的波函数，还需要满足物理上对波函数的一些要求。

假定粒子是在有限的空间内运动，式(2.3-16)成立，则要求波函数应是平方可积的。

物理上要求粒子坐标的几率密度 $\rho(\boldsymbol{r},t)$[式(2.3-12)]和几率流密度 $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)$[式(2.3-14)]任一时刻在空间任一点的值为有限、单值和取值分布连续，因此波函数应当在时空变量变化的全部区域内满足三个条件，即有限性、单值性和连续性。并且，如果势场 $V(\boldsymbol{r})$是 $\boldsymbol{r}$ 的连续函数(或者在某些间断点上为有限的突变)，则薛定谔方程式(2.3-10)本身要求波函数对空间坐标的一阶微商也连续。这三个条件称为波函数的标准条件，它在应用薛定谔方程求解微观体系的各种问题中起着重要的作用。

§2.4 定　　态

通过求解一个体系(这个体系由它的哈密顿算符 $\hat{H}$ 表征)的薛定谔方程，可以得出这个体系所有可能的运动状态在任意时刻

$t>0$ 的波函数。本节讨论如下的一种基本情况。

2.4-1 定态与定态薛定谔方程

讨论粒子在势场中运动且 $V(\boldsymbol{r})$ 与时间无关的情况。体系的哈密顿算符由式(2.3-9)表示

$$\hat{H}=\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m}+V(\hat{\boldsymbol{r}})=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r}) \tag{2.4-1}$$

故与时间无关。这样的体系可以有两类运动状态。其中的一类运动状态的波函数可以分离空间变量和时间变量，即

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=\psi(\boldsymbol{r})f(t) \tag{2.4-2}$$

代入薛定谔方程式(2.3-10)

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{r},t)=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\right]\Psi(\boldsymbol{r},t) \tag{2.4-3}$$

有

$$i\hbar\frac{1}{f(t)}\frac{\mathrm{d}f(t)}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{\psi(\boldsymbol{r})}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\right]\Psi(\boldsymbol{r})=E(\text{常量}) \tag{2.4-4}$$

它化为两个方程。时间变量的函数 $f(t)$ 满足方程

$$\frac{\mathrm{d}f(t)}{\mathrm{d}t}=-\frac{i}{\hbar}Ef(t) \tag{2.4-5}$$

解为

$$f(t)=C\mathrm{e}^{-iEt/\hbar} \tag{2.4-6}$$

空间变量的函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 满足方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\right]\psi_E(\boldsymbol{r})=E\psi_E(\boldsymbol{r}) \tag{2.4-7}$$

方程中包含参量 E，因而用 E 表征方程相应的解 $\psi_E(\boldsymbol{r})$。于是，波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 式(2.4-2)具有如下形式

$$\Psi_E(\boldsymbol{r},t)=\psi_E(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-iEt/\hbar} \tag{2.4-8}$$

式中已将式(2.4-6)右边的常数 C 并入函数 $\psi_E(\boldsymbol{r})$。

可以看出，体系的这一类运动状态的波函数 $\Psi_E(\boldsymbol{r},t)$ 式

(2.4-8)由参量 E 的一个值表征，这个参量可证明是实数，具有能量的量纲；并且，波函数随时间演化遵循简谐变化规律，有确定的角频率 $\omega=\frac{E}{\hbar}$。因此根据德布罗意关系式可知，体系处于由波函数 $\Psi_E(\boldsymbol{r},t)$式(2.4-8)描述的运动状态下有确定的能量，能量的确定值就是表征波函数 $\Psi_E(\boldsymbol{r},t)$的实参量 E 所取的那一个值。能量有确定值的运动状态称为定态。定态波函数 $\Psi_E(\boldsymbol{r},t)$的形式如式(2.4-8)所示，通常也可简单地用其在 $t=0$ 时刻的波函数$\Psi_E(\boldsymbol{r},0)$即空间变量的函数 $\psi_E(\boldsymbol{r})$来代表。定态波函数 $\Psi_E(\boldsymbol{r},t)$随时间 t 演化有确定的函数关系 $e^{-iEt/\hbar}$，在 $t=0$ 时刻的波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},0)=\psi_E(\boldsymbol{r})$满足方程式(2.4-7)。这个方程是在体系的哈密顿算符与时间无关的情况下从薛定谔方程推导得到的，称为定态薛定谔方程。

由式(2.4-8)可以得知，在定态下粒子坐标的几率密度分布、几率流密度分布以及粒子动量的几率密度分布分别为

$$\rho(\boldsymbol{r},t)=|\Psi_E(\boldsymbol{r},t)|^2=|\psi_E(\boldsymbol{r})|^2 \tag{2.4-9}$$

$$j((\boldsymbol{r},t)=\mathrm{Re}[\Psi_E^*(\boldsymbol{r},t)\frac{\hat{\boldsymbol{p}}}{m}\Psi_E(\boldsymbol{r},t)]=\mathrm{Re}[\psi_E^*(\boldsymbol{r})\frac{\hat{\boldsymbol{p}}}{m}\psi_E(\boldsymbol{r})] \tag{2.4-10}$$

$$\begin{aligned}|C(\boldsymbol{p},t)|^2 &= \left|\int\Psi_E(\boldsymbol{r},t)\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{-i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}d\tau\right|^2\\ &=\left|\int\psi_E(\boldsymbol{r})\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{-i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}d\tau\right|^2\end{aligned} \tag{2.4-11}$$

它们都不随时间改变。在下一章中还可以看到，其它力学量取各可能值的几率分布也不随时间改变。上述这些量都是只依赖于定态在 $t=0$ 时刻的波函数 $\Psi_E(\boldsymbol{r},0)=\psi_E(\boldsymbol{r})$。这是粒子处于定态下运动的特点。

如果一个体系的哈密顿算符 $\hat{H}$ 具有比式(2.4-1)更为复杂的表示式，但仍与时间无关，则定态薛定谔方程写为

$$\hat{H}\psi_E=E\psi_E \tag{2.4-12}$$

重要的问题是要找出一个体系所有允许的定态，即求出体系所有允许的定态在 $t=0$ 时刻的波函数和它们相应的能量确定值。这归结为求解这个体系的定态薛定谔方程式(2.4-7)或式

(2.4-12)。定态分为束缚定态和自由定态，这两者的波函数分别要求满足束缚态和自由态的边界条件，并且都要求满足波函数的三个标准条件。但是就体系的束缚定态来说，并不是当定态薛定谔方程中的实参量 E 任意取值，方程的解都满足波函数的边界条件和三个标准条件。实参量 E 使得方程的解满足上述条件的所有取值就是体系所有允许的束缚定态的能量确定值，构成体系束缚定态的能谱。能谱为分立谱，表明体系束缚定态的能量量子化。每一个分立的能量称为一个能级。定态薛定谔方程相应于能量 E 为某个值的满足波函数的边界条件和三个标准条件的解就是体系相应于能量为这个值的定态波函数。如果能量 E 的一个值相应有 d 个独立无关的解描述 d 个不同的定态，则称能量 E 的这一个值有 d 度简并。

一个体系的定态薛定谔方程式(2.4-7)或式(2.4-12)实际上就是这个体系的哈密顿算符的本征值方程。体系定态的能谱是哈密顿算符的本征值谱，体系的定态波函数组是哈密顿算符的本征函数组。因此，求解定态薛定谔方程就是求体系哈密顿算符的本征值方程满足物理条件的解的问题。

2.4-2 非定态由若干定态叠加而成

一个体系如果哈密顿算符 $\hat{H}$ 与时间 t 无关，除了存在定态以外，还允许有另一类运动状态。这一类的运动状态是由若干不同能量的定态叠加而成，没有定态的特点，称为非定态。

设由若干相应于不同能量的定态叠加成一个非定态，则波函数为

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=\sum_E C_E\psi_E(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-iEt/\hbar} \qquad (2.4\text{-}13)$$

它作为体系一个运动状态的波函数，应当满足这个体系的薛定谔方程式(2.3-10)，即

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\sum_E C_E\psi_E(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-iEt/\hbar}=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\right]\sum_E C_E\psi_E(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-iEt/\hbar}\tag{2.4-14}$$

上式右边应用定态薛定谔方程式(2.4-7)，有

$$\sum_E i\hbar\frac{\partial C_E}{\partial t}\psi_E(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-iEt/\hbar}+\sum_E C_E\psi_E(\boldsymbol{r})E\mathrm{e}^{-iEt/\hbar}=\sum_E C_E E\psi_E(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-iEt/\hbar}$$

故

$$\sum_E i\hbar\frac{\partial C_E}{\partial t}\psi_E(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-iEt/\hbar}=0$$

再注意到不同定态的波函数之间独立无关，得到

$$\frac{\partial C_E}{\partial t}=0\tag{2.4-15}$$

表明体系任意的不同能量的定态波函数线性叠加，只要叠加系数全与时间无关，则叠加而成的波函数满足这个体系的薛定谔方程，描述这个体系的一个非定态。

上述提供出求体系(其哈密顿算符 $\hat{H}$ 与时间 t 无关)的非定态在 $t>0$ 时刻波函数的一个方法。由于体系的哈密顿算符同其它力学量的算符一样，下一章中将要介绍，其本征函数组形成正交归一化的完备组，因此体系任一个非定态的波函数总可以按体系哈密顿算符的正交归一化本征函数完备组展开，即

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=\sum_E a_E(t)\psi_E(\boldsymbol{r})=\sum_E C_E\psi_E(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-iEt/\hbar}\tag{2.4-16}$$

并且式中诸展开系数 $\{C_E\}$ 全与时间无关。如果已知体系的一个非定态在 $t=0$ 时刻的波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},0)$，代入式(2.4-16)，得

$$\Psi(\boldsymbol{r},0)=\sum_E C_E\psi_E(\boldsymbol{r})\tag{2.4-17}$$

再将上式两边作运算 $\int\psi_{E'}^*(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\tau$，利用 $\hat{H}$ 的本征函数组的正交归一性

$$\int\psi_{E'}^*(\boldsymbol{r})\psi_E(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\tau=\delta_{E'E}\tag{2.4-18}$$

式中$\delta_{E'E}$是克罗内克(L. Kronecker)δ符号，

$$\delta_{E'E}=\begin{cases}1, & E=E'\\ 0, & E\neq E'\end{cases} \tag{2.4-19}$$

可以求出式(2.4-17)中的全部展开系数

$$C_E=\int\psi_E^*(\boldsymbol{r})\Psi(\boldsymbol{r},0)\mathrm{d}\tau \tag{2.4-20}$$

代回式(2.4-16)，就得到体系这个非定态在$t>0$时刻的波函数

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=\sum_E\left[\int\psi_E^*(\boldsymbol{r}')\Psi(\boldsymbol{r}',0)\mathrm{d}\tau'\right]\psi_E(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-iEt/\hbar} \tag{2.4-21}$$

例 2.4-1 粒子在一维空间中自由运动，其哈密顿算符

$$\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} \tag{2.4-22}$$

与时间无关。体系的定态薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi_E(x)=E\psi_E(x) \tag{2.4-23}$$

解出定态波函数就是平面波函数，即

$$\Psi_p(x,t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\mathrm{e}^{i(px-Et)/\hbar},\qquad p=\pm\sqrt{2mE} \tag{2.4-24}$$

能量在$E>0$范围内可连续取值，每个值都有二度简并。设粒子在$t=0$时刻的运动状态波函数为波包形式

$$\Psi(x,0)=N\mathrm{e}^{-x^2/2a^2} \tag{2.4-25}$$

式中归一化常数$N=(\pi a^2)^{-1/4}$。由式(2.4-17)，有

$$(\pi a^2)^{-1/4}\mathrm{e}^{-x^2/2a^2}=\int_{-\infty}^{\infty}C(p)\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\mathrm{e}^{ipx/\hbar}\mathrm{d}p \tag{2.4-26}$$

式中展开系数$C(p)$由式(2.4-20)可求得为

$$\begin{aligned}C(p)&=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\mathrm{e}^{-ipx/\hbar}(\pi a^2)^{-1/4}\mathrm{e}^{-x^2/2a^2}\mathrm{d}x\\&=\left(\frac{a^2}{\pi\hbar^2}\right)^{1/4}\mathrm{e}^{-a^2p^2/2\hbar^2}\end{aligned} \tag{2.4-27}$$

再由式(2.4-16)或式(2.4-21)，就得到粒子在$t>0$时刻的运动状态波函数

$$
\begin{aligned}
\Psi(x,t) &= \int_{-\infty}^{\infty} C(p) \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \mathrm{e}^{i(px-Et)/\hbar} \mathrm{d}p \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{a^2}{\pi\hbar^2}\right)^{1/4} \mathrm{e}^{-a^2p^2/2\hbar^2} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(px - \frac{p^2}{2m}t\right)\right] \mathrm{d}p \\
&= \left(\frac{a^2}{\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{\left(a^2 + \frac{i\hbar}{m}t\right)^{1/2}} \exp\left[-\frac{x^2}{2\left(a^2 + \frac{i\hbar}{m}t\right)}\right] \qquad (2.4\text{-}28)
\end{aligned}
$$

由于已经使 $\Psi(x,0)$ 式(2.4-25)归一化，故 $C(p)$ 式(2.4-27)已归一化，因此上式 $\Psi(x,t)$ 肯定是已经归一化的。从上式看出，自由粒子的波包状态随时间演化在逐渐扩散。

最后指出，体系的哈密顿算符如果与时间有关，则薛定谔方程的解不能分离空间变量和时间变量，体系没有定态，只存在唯一一类状态即非定态。

§2.5 一维定态问题

现在应用定态薛定谔方程来具体讨论一种简单体系——粒子在一维势场中运动的定态问题。它们在数学上比较容易处理，而所得到的结果能够显示出体系的基本量子特征，是处理各种实际复杂问题(包括原子和分子物理的许多现象)的基础。

2.5-1 无限深方势阱

设粒子在一维空间一个理想化的势场中运动，势能函数为

$$
V(x) = \begin{cases} 0, & 0 \leqslant x \leqslant a \\ \infty, & x < 0 \text{ 和 } x > a \end{cases} \qquad (2.5\text{-}1)
$$

如图 2.5-1 所示。由于 $V(x)$ 被简化成不连续函数，分为三个区域，定态薛定谔方程必须分区求解。在势阱外的 $x<0$ 区域和 $x>a$ 区域 $V=\infty$，只有方程的解

$$
\psi_E(x) = 0, \qquad x<0 \quad 和 \quad x>a
$$

方程才成立，从物理上看粒子没有可能进入这样的势场区域。因

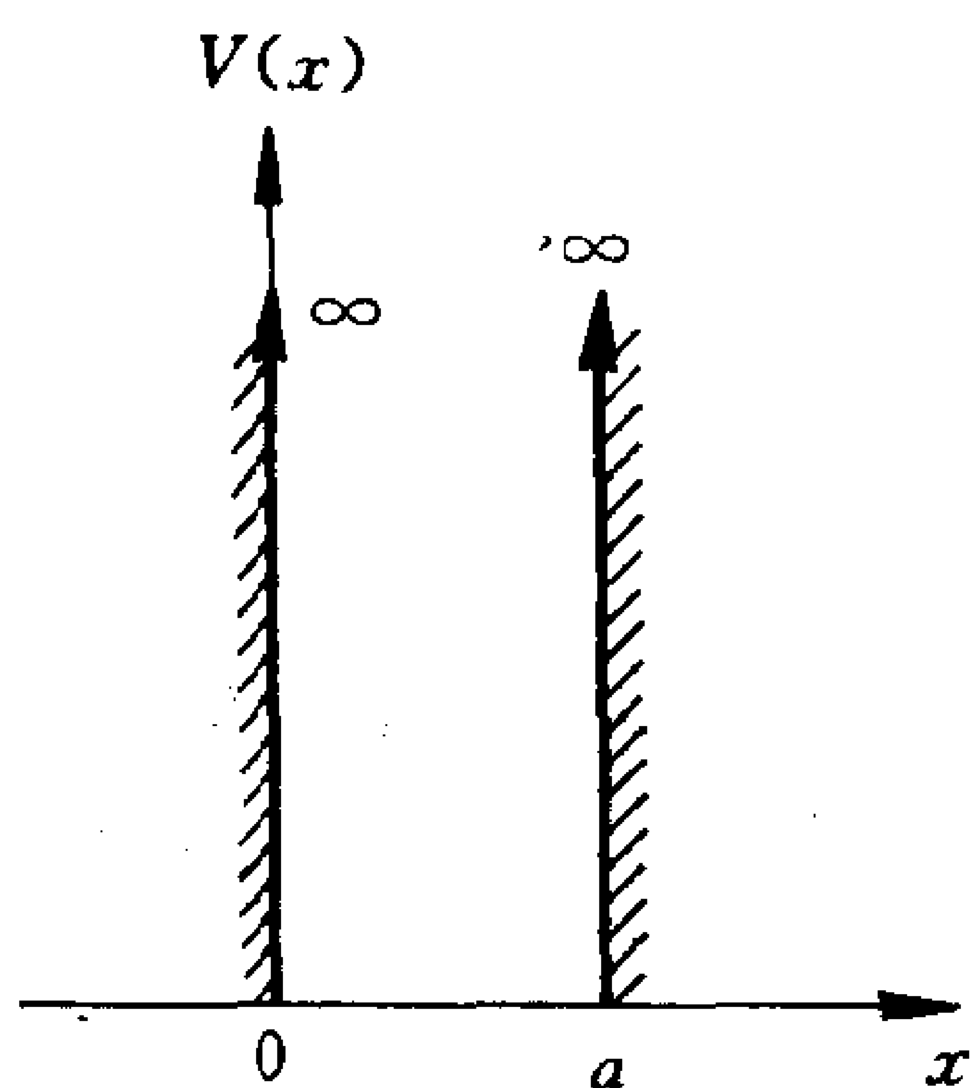


图 2.5-1 一维无限深方势阱

此，粒子被完全束缚在势阱中。在势阱内($0\leqslant x\leqslant a$)，方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi_E(x)=E\psi_E(x),\quad 0\leqslant x\leqslant a$$

式中 m 是粒子的质量。记

$$k=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \qquad (2.5\text{-}2)$$

方程的解为

$$\psi_E(x)=A\sin kx+B\cos kx,\quad 0\leqslant x\leqslant a$$

综合起来，得到体系定态薛定谔方程的解为

$$\psi_E(x)=\begin{cases}A\sin kx+B\cos kx, & 0\leqslant x\leqslant a\\ 0, & x<0 \text{ 和 } x>a\end{cases} \qquad (2.5\text{-}3)$$

波函数必须满足有限性、单值性和连续性三个标准条件。由 $\psi_E(x)$式(2.5-3)在 $x=0$ 和 $x=a$ 两点须连续，有

$$B=0$$

和

$$A\sin ka=0$$

由上式，

$$ka=n\pi,\qquad n=1,2,3,\cdots$$

再结合式(2.5-2)，得到体系定态的能量取值为

$$E_n=\frac{\hbar^2\pi^2n^2}{2ma^2},\qquad n=1,2,3,\cdots \qquad (2.5\text{-}4)$$

相应的定态波函数为

$$\psi_n(x)=\begin{cases}A\sin\dfrac{n\pi}{a}x, & 0\leqslant x\leqslant a,\\ 0, & x<0 \text{ 和 } x>a,\end{cases}$$

$$n=1,2,3,\cdots \qquad (2.5\text{-}5)$$

上式中的归一化常数 A 由

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n^*(x)\psi_n(x)\mathrm{d}x=A^2\int_0^a\sin^2(\frac{n\pi}{a}x)\mathrm{d}x=1$$

计算得到

$$A=\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \tag{2.5-6}$$

由式(2.5-4)看出，体系的能量取值是完全量子化的，形成一系列分立的能级。这是一个基本的量子现象。它源于粒子运动具有波粒二象性，粒子完全束缚在势阱内，其运动定态是一个个两端固定的驻波状态，因而频谱分立。表征量子化能级 E_n 的正整数 n 称为能量量子数。体系定态能量 E_n 与 n^2 成正比。能量最低的定态称为基态，基态能量为

$$E_{\text{基态}}=E_1=\frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2} \tag{2.5-7}$$

通常，$E_{\text{基态}}-V_{\min}$称为体系的零点能，式中 $V_{\min}$是势场 $V(x)$的最小值。因此，粒子在一维无限深方势阱中运动的基态能量就是体系的零点能。体系的零点能不等于零又是一个基本的量子现象。它仍源于粒子运动具有波粒二象性，导致对经典描述的偏离。若按经典描述，这个体系的 $E_{\text{基态}}=E_{\text{零点}}=0$。

由式(2.5-5)看出，体系的一个能量 E_n 对应于体系的一个定态波函数 $\psi_n(x)$，即每一个能级 E_n 均没有简并。另外，每一个定态都是驻波状态，因此定态波函数均取为实函数；并且，定态波函数可有节点，第 n 激发态 $\psi_{n+1}(x)$有 n 个节点($x=0$ 和 $x=a$ 这两个端点除外)，如图 2.5-2 所示。

2.5-2 一维谐振子

设粒子质量为 m，在一维空间的势场

$$V(x)=\frac{1}{2}Kx^2, \qquad -\infty<x<\infty \tag{2.5-8}$$

中运动，这个体系就称为一维谐振子。它无论在理论上或应用上，

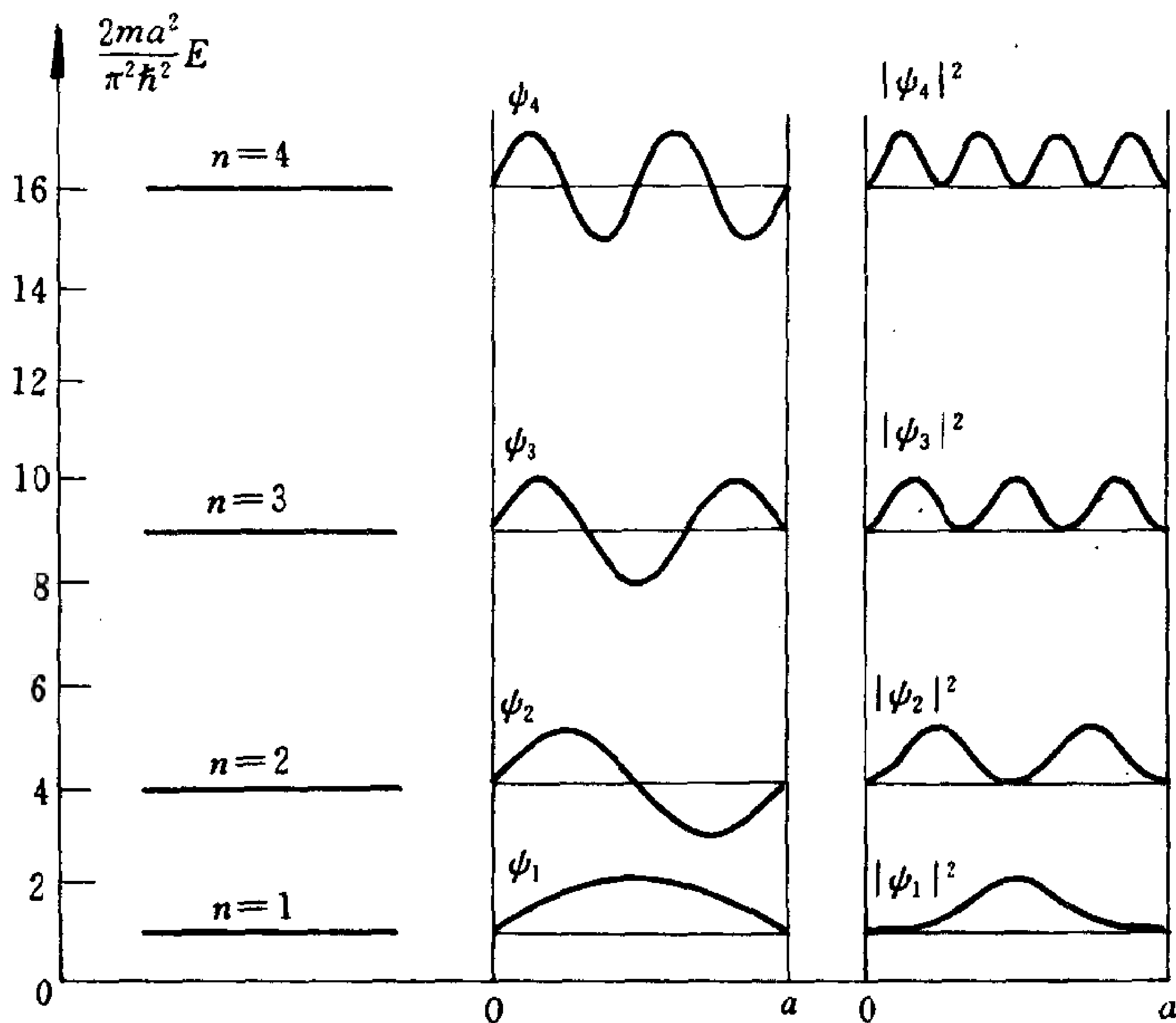


图 2.5-2　一维无限深方势阱中粒子定态的能级 E_n、波函数 ψ_n 及 $|\psi_n|^2$ ($n=1,2,3,4$)的图示

都有基本的重要性。在经典力学中，质点作一维谐振动的轨道方程是

$$x=a\sin(\omega t+\varphi) \tag{2.5-9}$$

式中

$$\omega=\left(\frac{K}{m}\right)^{1/2} \tag{2.5-10}$$

是谐振子的固有角频率，a 和 φ 分别是谐振动的振幅和初位相。在量子力学中，则应用定态薛定谔方程来求解微观的一维谐振子问题。

体系的定态薛定谔方程是

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}Kx^2\right]\psi_E(x)=E\psi_E(x), \qquad -\infty<x<\infty$$

(2.5-11)

沿用 ω 式(2.5-10)，并作变量变换：

$$\omega=\left(\frac{K}{m}\right)^{½}, \alpha=\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{½}, \xi=\alpha x \qquad (2.5\text{-}12)$$

再记

$$\lambda=\frac{2E}{\hbar\omega} \qquad (2.5\text{-}13)$$

则方程式(2.5-11)变为

$$\frac{d^2\psi(\xi)}{d\xi^2}+(\lambda-\xi^2)\psi(\xi)=0, \qquad -\infty<x<\infty \quad (2.5\text{-}14)$$

$\xi\to\pm\infty$ 两点是方程的非正则奇点，在 $\xi\to\pm\infty$ 附近，方程可近似写成

$$\frac{d^2\psi(\xi)}{d\xi^2}-\xi^2\psi(\xi)=0$$

故方程的解 $\psi(\xi)$ 在 $\xi\to\pm\infty$ 附近的渐近形式是

$$\psi(\xi)\sim e^{\pm\xi^2/2}$$

要求 $\psi(\xi)$ 满足有限条件使得上式中只能取负号。因此，方程式(2.5-14)的解可取如下形式

$$\psi(\xi)=e^{-\xi^2/2}H(\xi) \qquad (2.5\text{-}15)$$

代回方程式(2.5-14)，得到 $H(\xi)$ 满足方程

$$\frac{d^2H(\xi)}{d\xi^2}-2\xi\frac{dH(\xi)}{d\xi}+(\lambda-1)H(\xi)=0, \qquad -\infty<\xi<\infty$$

(2.5-16)

应用级数解法，注意到 $\xi=0$ 点是方程的常点，可将 $H(\xi)$ 在 $\xi=0$ 附近展成幂级数

$$H(\xi)=\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu\xi^\nu \qquad (2.5\text{-}17)$$

代入方程式(2.5-16)，整理后有

$$\sum_{\upsilon=0}^{\infty}[(\upsilon+2)(\upsilon+1)a_{\upsilon+2}-(2\upsilon+1-\lambda)a_{\upsilon}]\xi^{\upsilon}=0$$

于是得到系数的递推关系式

$$a_{\upsilon+2}=\frac{2\upsilon+1-\lambda}{(\upsilon+2)(\upsilon+1)}a_{\upsilon},\qquad \upsilon=0,1,2,3,\cdots \tag{2.5-18}$$

因此，方程式(2.5-16)的通解是

$$H(\xi)=a_0\left(1+\frac{1-\lambda}{2\,!}\xi^2+\frac{(1-\lambda)(5-\lambda)}{4\,!}\xi^4+\cdots\right)$$
$$+a_1\xi\left(1+\frac{3-\lambda}{3\,!}\xi^2+\frac{(3-\lambda)(7-\lambda)}{5\,!}\xi^4+\cdots\right) \tag{2.5-19}$$

式中 a_0 和 a_1 是两个待定常数。

上式在 ξ 的任意有限区域上一致收敛，保证了 $\psi(\xi)$ 式(2.5-15)在 ξ 取任意有限值均为有限。但是，如果上式保持为无穷级数而没有中断成为多项式，则有 $\psi(\xi)\xrightarrow[\xi\to\pm\infty]{}\infty$。事实上，无穷级数式(2.5-19)的系数比有

$$\frac{a_{\upsilon+2}}{a_{\upsilon}}\xrightarrow[\upsilon\to\infty]{}\frac{2}{\upsilon}$$

比较函数 e^{ξ^2} 的级数展开式

$$e^{\xi^2}=\sum_{\upsilon=0}^{\infty}\frac{\xi^{2\upsilon}}{\upsilon\,!}=1+\frac{\xi^2}{1\,!}+\frac{\xi^4}{2\,!}+\cdots+\frac{\xi^{\upsilon}}{\left(\frac{\upsilon}{2}\right)!}+\frac{\xi^{\upsilon+2}}{\left(\frac{\upsilon}{2}+1\right)!}+\cdots$$

用 b_{υ} 表示这个级数中 ξ^{υ} 的系数，也有

$$\frac{b_{\upsilon+2}}{b_{\upsilon}}\xrightarrow[\upsilon\to\infty]{}\frac{2}{\upsilon}$$

因此 $H(\xi)$ 式(2.5-19)在 $|\xi|$ 足够大处的行为是

$$H(\xi)\sim a_0e^{\xi^2}+a_1\xi e^{\xi^2}$$

使得 $\psi(\xi)$ 式(2.5-15)有

$$\psi(\xi)=e^{-\xi^2/2}H(\xi)\underset{\xi\to\pm\infty}{\sim}e^{-\xi^2/2}(a_0e^{\xi^2}+a_1\xi e^{\xi^2})\to\infty$$

为了保证 $\psi(\xi)$ 在 $-\infty<\xi<\infty$ 范围内有限，$H(\xi)$ 式(2.5-19)必须在某一项中断而变成多项式，即这个级数的系数必须从某一项起变为零。记它的系数不为零的最高幂次项为 n 次，由式(2.5-18)

知，为了使 ξ 的 $n+2$ 次幂的系数 a_{n+2} 为零，须

$$2n+1-\lambda=0, \qquad n=0,1,2,3,\cdots \tag{2.5-20}$$

如果 n 为奇数，再令 $a_0=0$，$H(\xi)$ 就变成一个奇次多项式；如果 n 为偶数，再令 $a_1=0$，则 $H(\xi)$ 成为一个偶次多项式。总之，式(2.5-20)使得体系定态薛定谔方程式(2.5-11)的解 $\psi(\xi)$ 式(2.5-15)在 $-\infty<\xi<\infty$ 范围内保持有限性。将式(2.5-13)代入式(2.5-20)，就得到一维谐振子的定态能谱为

$$E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega, \qquad n=0,1,2,3,\cdots \tag{2.5-21}$$

$H(\xi)$ 式(2.5-19)中断成多项式后，还有一个系数(a_1 或 a_0)待定。将它作适当的选择，使得最高次幂为 n 的多项式可以表示为

$$H_n(\xi)=(-1)^n e^{\xi^2}\frac{d^n}{d\xi^n}e^{-\xi^2}, \qquad n=0,1,2,3,\cdots \tag{2.5-22}$$

它称为厄密(C. Hermite)多项式，式中最高幂次项为 $(2\xi)^n$。$n=0$，1，2，3，4 的厄密多项式是

$$\left.\begin{aligned} &H_0(\xi)=1, \qquad && H_1(\xi)=2\xi \\ &H_2(\xi)=4\xi^2-2, && H_3(\xi)=8\xi^3-12\xi \\ &H_4(\xi)=16\xi^4-48\xi^2+12 && \end{aligned}\right\} \tag{2.5-23}$$

将式(2.5-20)的 λ 代回方程式(2.5-16)，得到

$$\frac{d^2H_n(\xi)}{d\xi^2}-2\xi\frac{dH_n(\xi)}{d\xi}+2nH_n(\xi)=0, \qquad n=0,1,2,3,\cdots \tag{2.5-24}$$

上式称为厄密方程。不难验证，厄密多项式(2.5-22)满足这个方程。于是，一维谐振子的相应于能量为 E_n 式(2.5-21)的定态波函数 ψ_{E_n}，由式(2.5-15)并将式(2.5-22)和式(2.5-12)代入后，得为

$$\psi_n(x)=N_n e^{-\alpha^2x^2/2}H_n(\alpha x), \qquad n=0,1,2,3,\cdots \tag{2.5-25}$$

式中 $\alpha=\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2}$，$N_n$ 是归一化常数。N_n 可由归一化条件算出，利用 $H_n(\xi)$ 式(2.5-22)，有

$$
\begin{aligned}
1 &= \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_n(x)|^2 \mathrm{d}x = N_n^2 \frac{1}{\alpha}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\xi^2} H_n^2(\xi)\mathrm{d}\xi \\
&= N_n^2 \frac{(-1)^n}{\alpha}\int_{-\infty}^{\infty} H_n(\xi)\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}\xi^n}\mathrm{e}^{-\xi^2}\mathrm{d}\xi \\
&= N_n^2 \frac{1}{\alpha}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\xi^2}\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}\xi^n}H_n(\xi)\mathrm{d}\xi = N_n^2 \frac{2^n \cdot n!}{\alpha}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-\xi^2}\mathrm{d}\xi \\
&= N_n^2 \frac{2^n \cdot n!}{\alpha}\sqrt{\pi}
\end{aligned}
$$

于是得到

$$N_n = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}\, 2^n n!}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.5-26}$$

由式(2.5-21)可看出，一维谐振子的能量取值是完全量子化的，形成一系列等间距的能级，相邻能级的间距是$\hbar\omega$。事实上，势场$V(x)$式(2.5-8)也是一个无限深势阱，在$x\to\pm\infty$处趋于无限大，因而有$\psi(x)\xrightarrow{x\to\pm\infty}0$，表明粒子的运动在边界$x\to\pm\infty$处受到势场的束缚，体系的定态全是束缚定态。基态能量为

$$E_{\text{基态}} = E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \tag{2.5-27}$$

这就是零点能，大于零。这是粒子具有波粒二象性的表现：粒子决不可能完全静止在任何一点。按照经典力学的描述，一维谐振子能量最低的状态是静止在平衡点，$E_{\text{基态}}$为零。而从许多实验事实（例如晶体在温度趋于绝对零度的情况下对 X 射线散射，散射 X 射线的强度趋于某一不为零的极限值）都可以明显地看到零点振动的存在。

一维谐振子的每一个能级E_n都没有简并。相应的定态都是驻波状态，因此定态波函数$\psi_n(x)$都取为实函数。定态波函数可有节点，第n激发态$\psi_n(x)$有n个节点（$x=\pm\infty$两个端点除外）。图 2.5-3(a)表示出$n=0,1,2$和$4,5$五个定态波函数；图 2.5-3(b)中的实线表示一维谐振子在这五个定态下，粒子坐标的几率密度分布$|\psi_n(x)|^2$。

按照经典力学对一维谐振子的描述，在x处$\mathrm{d}x$区间内找到

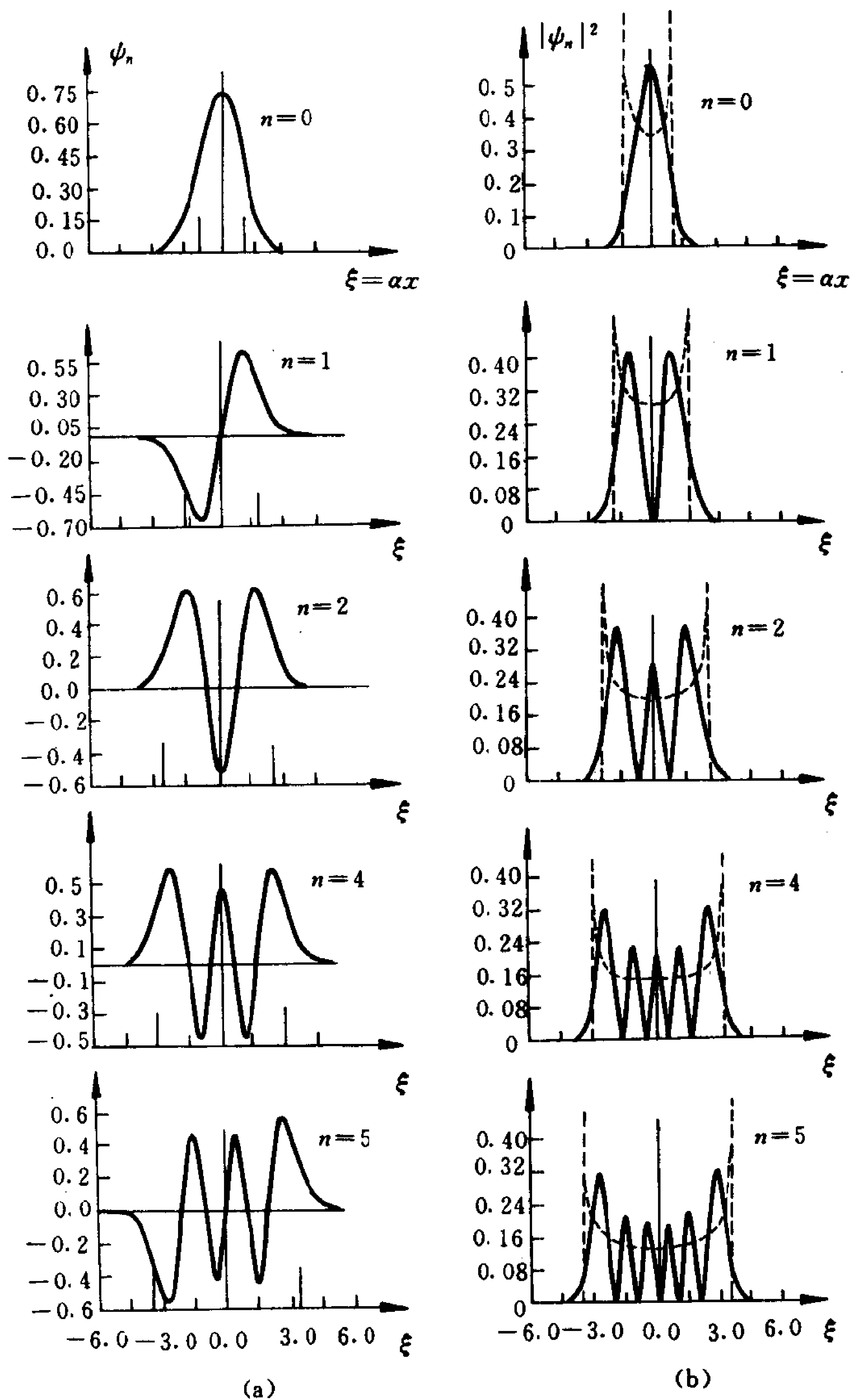


图 2.5-3 一维谐振子的定态($n=0,1,2$ 和 $4,5$)(a)波函数 ψ_n 的图示 (b)$|\psi_n|^2$ 的图示(经典振子的运动限制在两竖直虚线之间的区间内)

质点的几率 $w(x)\mathrm{d}x$ 正比于质点作轨道运动在此区间内逗留的时间 $\mathrm{d}t$，即

$$w(x)\mathrm{d}x=\frac{\mathrm{d}t}{\frac{T}{2}}$$

式中 T 是振动的周期，故

$$w(x)=\frac{2}{\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}T}=\frac{2}{vT}$$

再由式(2.5-9)，$x=a\sin(\omega t+\varphi)$，有

$$v=\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=a\omega\cos(\omega t+\varphi)=a\omega\left(1-\frac{x^2}{a^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

得到经典质点坐标的几率密度分布为

$$w(x)=\frac{1}{\pi}(a^2-x^2)^{-\frac{1}{2}} \tag{2.5-28}$$

式中振幅 a 可由 $\frac{1}{2}Ka^2=E$ 和式(2.5-10)定出，它为

$$a=\left(\frac{2E}{m\omega^2}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.5-29}$$

E 是一维谐振子的能量。图 2.5-3(b)中的虚线表示经典一维谐振子坐标的几率密度分布。从图中可以看出一维谐振子在量子态下的坐标几率密度分布与经典描述的差别。特别是，在经典情况下，质点只允许出现在 $|x|\leqslant a$ 的区域内，对应于能量为 $E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega$ 的

$$a=\left[\frac{(2n+1)\hbar}{m\omega}\right]^{\frac{1}{2}}=\frac{(2n+1)^{\frac{1}{2}}}{\alpha}$$

而在量子态下，粒子却有可能出现在经典的禁区 $|x|>\frac{(2n+1)^{\frac{1}{2}}}{\alpha}$ 内，即有

$$2\int_{\frac{\sqrt{2n+1}}{\alpha}}^{\infty}|\psi_n(x)|^2\mathrm{d}x=\frac{2N_n^2}{\alpha}\int_{\sqrt{2n+1}}^{\infty}\mathrm{e}^{-\xi^2}H_n^2(\xi)\mathrm{d}\xi>0 \tag{2.5-30}$$

这是一种量子效应。不过，由于上式被积函数中因子 $e^{-\xi^2}$ 起的作用，粒子出现的几率主要还是分布在 $|x|\leqslant\frac{(2n+1)^{1/2}}{\alpha}$ 的区域内。

2.5-3 势垒穿透

设粒子在一维空间的势场 $V(x)$ 中运动，有

$$V(x)=\begin{cases}0, & x<0\\ V_0>0, & 0\leqslant x\leqslant a\\ 0, & x>a\end{cases} \tag{2.5-31}$$

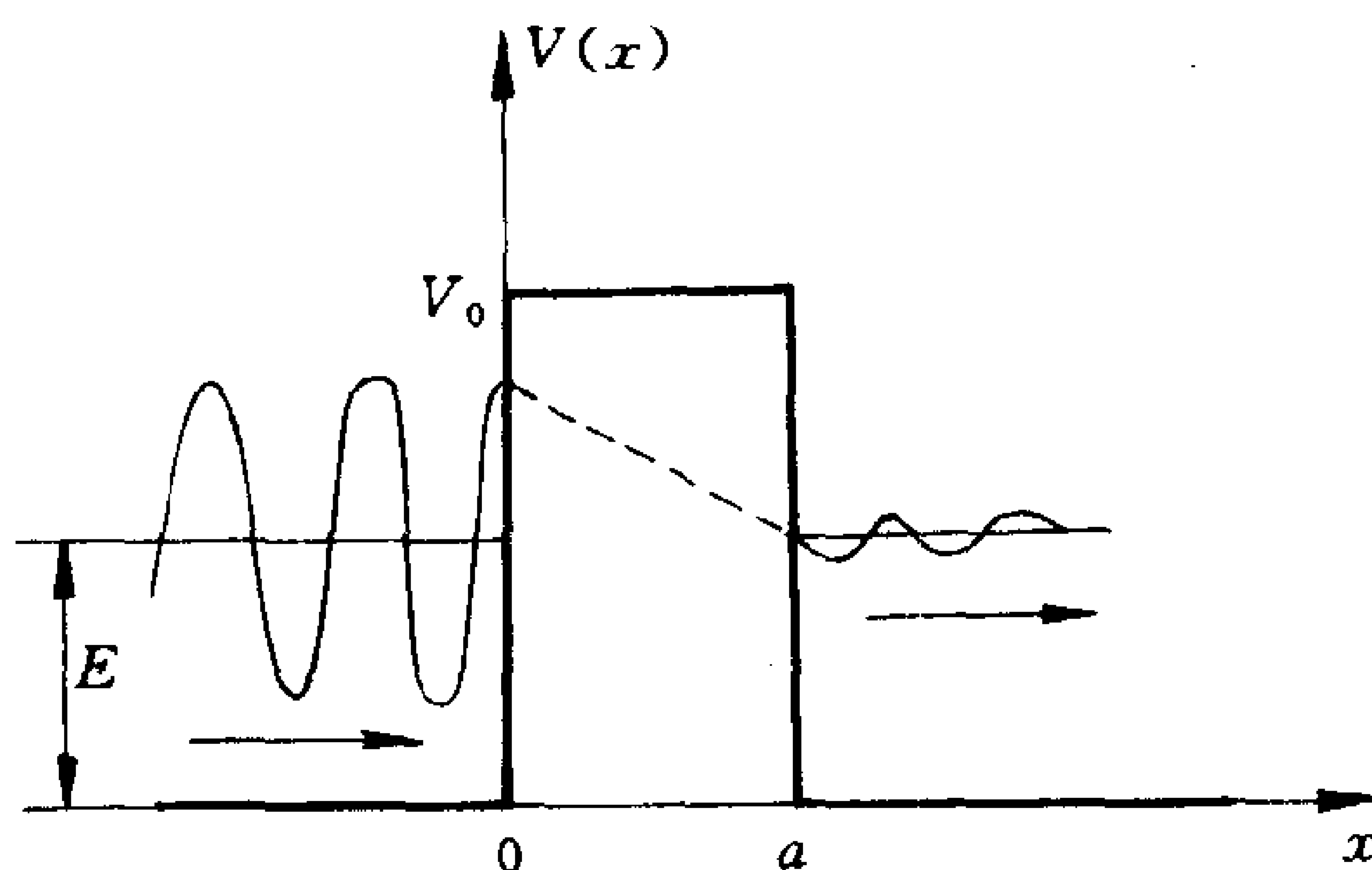


图 2.5-4 粒子穿透一维方势垒

如图 2.5-4 所示。由于粒子的运动在边界 $x\rightarrow\pm\infty$ 处不受势场的束缚，体系的定态都是自由定态。定态的能量在 $(0,\infty)$ 范围内连续取值，换句话说，体系的能谱已知，无须再求。

这里要讨论的是属于粒子被一维势场散射的问题。一个有预先确定的能量 E 和动量 $p=\sqrt{2mE}$ 的自由粒子从无限远处来，入射高度为 V_0、宽度为 a 的一维方势垒，受到势垒散射后又到无限远处去。按照经典力学的描述，如果质点入射的能量小于势垒的高度，质点是不可能越过势垒继续向前到无限远处去的，只可能返回向后；反之，如果质点入射的能量大于势垒的高度，则质点将肯定

地经过势垒区域继续向前去到无限远处。但是，具有波粒二象性的粒子的运动则不同，即使粒子入射的能量小于势垒的高度，粒子也有穿透势垒的几率，这称为隧道效应。同理，即使粒子入射的能量大于势垒的高度，粒子也有从势垒两壁向后反射的几率。下面就具体来计算粒子在入射能量 E 小于势垒高度 V_0

$$0<E<V_0 \tag{2.5-32}$$

的情况下入射一维方势垒式(2.5-31)时穿透势垒的几率。

求解这个体系的定态薛定谔方程。在 $x<0$、$0\leqslant x\leqslant a$ 和 $x>a$ 三个区域内，方程可分别写为

$$\left.\begin{aligned}
&-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi_E(x)=E\psi_E(x), && x<0\\
&\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+V_0\right]\psi_E(x)=E\psi_E(x), && 0\leqslant x\leqslant a\\
&-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi_E(x)=E\psi_E(x), && x>a
\end{aligned}\right\} \tag{2.5-33}$$

式中 m 是粒子的质量。记

$$k=\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}},\qquad k'=\left[\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{2.5-34}$$

方程式(2.5-33)的解为

$$\psi_E(x)=\begin{cases}A_1\mathrm{e}^{ikx}+A_2\mathrm{e}^{-ikx}, & x<0\\ B_1\mathrm{e}^{k'x}+B_2\mathrm{e}^{-k'x}, & 0\leqslant x\leqslant a\\ C_1\mathrm{e}^{ikx}+C_2\mathrm{e}^{-ikx}, & x>a\end{cases} \tag{2.5-35}$$

假定粒子是从无限远处自左向右入射势垒。于是在上式中，$x<0$ 区域内的函数 $A_1\mathrm{e}^{ikx}$ 是粒子入射的波函数，$A_2\mathrm{e}^{-ikx}$ 是粒子从势垒向后反射的波函数；$x>a$ 区域内的函数 $C_1\mathrm{e}^{ikx}$ 是粒子穿透势垒后继续向右运动的波函数；由于在 $x>a$ 区域内没有力场作用，粒子穿透势垒后继续向右运动直至无限远都不会发生反射，故 $C_2=0$。应用粒子的几率流密度表示式(2.3-14)，可以直接求出粒子入射、反射和透射的几率流密度分别为

$$j_{入射}=\frac{\hbar}{2mi}\left[A_1^* e^{-ikx}\frac{d}{dx}(A_1e^{ikx})-A_1e^{ikx}\frac{d}{dx}(A_1^*e^{-ikx})\right]$$

$$=\frac{\hbar k}{m}|A_1|^2 \tag{2.5-36}$$

$$j_{反射}=\frac{\hbar}{2mi}\left[A_2^* e^{ikx}\frac{d}{dx}(A_2e^{-ikx})-A_2e^{-ikx}\frac{d}{dx}(A_2^*e^{ikx})\right]$$

$$=-\frac{\hbar k}{m}|A_2|^2 \tag{2.5-37}$$

$$j_{透射}=\frac{\hbar}{2mi}\left[C_1^* e^{-ikx}\frac{d}{dx}(C_1e^{ikx})-C_1e^{ikx}\frac{d}{dx}(C_1^*e^{-ikx})\right]$$

$$=\frac{\hbar k}{m}|C_1|^2 \tag{2.5-38}$$

由此，定义透射系数T和反射系数R分别为

$$T=\left|\frac{j_{透射}}{j_{入射}}\right| \tag{2.5-39}$$

$$R=\left|\frac{j_{反射}}{j_{入射}}\right| \tag{2.5-40}$$

用它们分别表示一个粒子穿透势垒的几率和被势垒反射的几率。由几率守恒，可知

$$T+R=1 \tag{2.5-41}$$

将$j_{入射}$式(2.5-36)、$j_{反射}$式(2.5-37)和$j_{透射}$式(2.5-38)代入，得到

$$T=\left|\frac{C_1}{A_1}\right|^2 \tag{2.5-42}$$

和

$$R=\left|\frac{A_2}{A_1}\right|^2 \tag{2.5-43}$$

使体系的定态薛定谔方程式(2.5-33)的解$\psi_E(x)$式(2.5-35)满足波函数的三个标准条件，可以求出$\psi_E(x)$式中的常系数之比$\frac{C_1}{A_1}$和$\frac{A_2}{A_1}$。$\psi_E(x)$式(2.5-35)及其微商在$x=0$和$x=a$两点必须连续，故有

$$A_1+A_2=B_1+B_2$$

$$ik(A_1-A_2)=k'(B_1-B_2)$$
$$B_1 e^{k'a}+B_2 e^{-k'a}=C_1 e^{ika}$$
$$k'(B_1 e^{k'a}-B_2 e^{-k'a})=ikC_1 e^{ika}$$

联立解得

$$\frac{C_1}{A_1}=\frac{2ikk' e^{-ika}}{(k^2-k'^2)\mathrm{sh}(k'a)+2ikk'\mathrm{ch}(k'a)} \tag{2.5-44}$$

$$\frac{A_2}{A_1}=\frac{(k^2+k'^2)\mathrm{sh}(k'a)}{(k^2-k'^2)\mathrm{sh}(k'a)+2ikk'\mathrm{ch}(k'a)} \tag{2.5-45}$$

因此，透射系数

$$\begin{aligned}T&=\left|\frac{C_1}{A_1}\right|^2=\frac{4k^2k'^2}{(k^2-k'^2)^2\mathrm{sh}^2(k'a)+4k^2k'^2\mathrm{ch}^2(k'a)}\\&=\left[1+\frac{V_0^2}{4E(V_0-E)}\mathrm{sh}^2(k'a)\right]^{-1}\\&=\left[1+\frac{1}{16\dfrac{E}{V_0}(1-\dfrac{E}{V_0})}(e^{k'a}-e^{-k'a})^2\right]^{-1}\end{aligned} \tag{2.5-46}$$

其中用了式(2.5-34)。如果有

$$k'a=\frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}a\gg 1 \tag{2.5-47}$$

则透射系数可以近似地表示为

$$T\simeq 16\frac{E}{V_0}(1-\frac{E}{V_0})e^{-2\sqrt{2m(V_0-E)}a/\hbar} \tag{2.5-48}$$

由上式可看出，透射系数 T 很灵敏地依赖于粒子的质量 m、势垒宽度 a 以及 V_0-E。例如，对于电子，设 $V_0-E=1$ 电子伏特，若 $a=1$ Å，有 $T\simeq 3.6\times10^{-1}$，若 $a=10$ Å，则 $T\simeq 3.5\times10^{-5}$；而对于质子，同样设 $V_0-E=1$ 电子伏特，若 $a=1$ Å 和 10 Å，则 T 分别为 10^{-19} 和 10^{-190}。由此可见，在宏观领域，是难以观测到隧道效应的；但是在微观领域，势垒透射系数虽然很小，却不是小到可视为零，隧道效应会产生重要的作用。由式(2.5-48)示出的透射系数 T 随势垒宽度 a 的增加而指数减小的规律多次由实验证

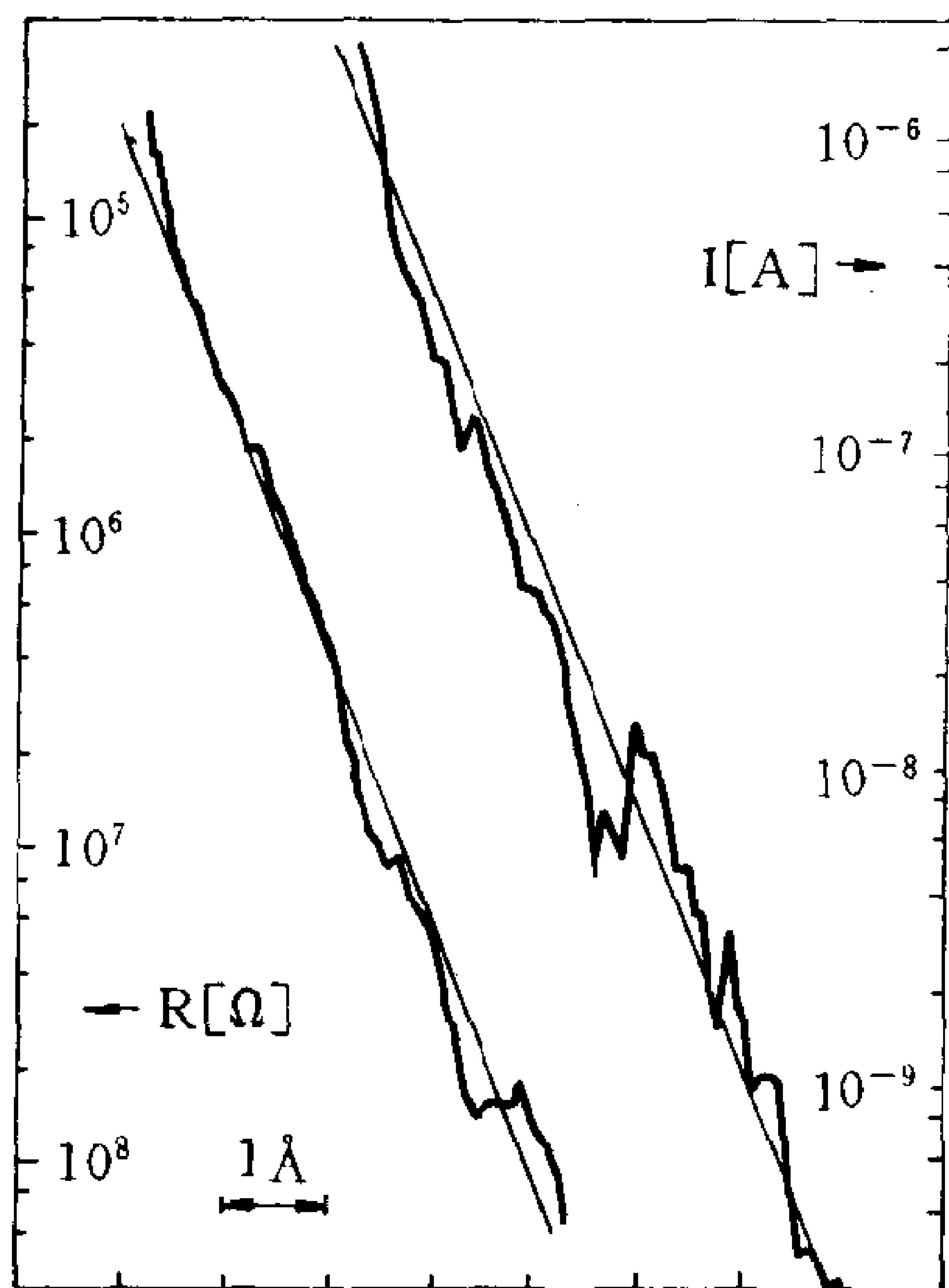


图 2.5-5 隧道电阻和隧道电流随钨尖端离金属表面间距的变化关系实验曲线(引自 *G. Binnig et al.*,1982 年)

实,在所谓真空隧道现象中又进一步被证实。由于金属内部电子的能量低于真空中自由电子的能量,因此可以将一个金属尖端与一块金属平板之间极狭窄的间隙作为电子能够穿透的势垒,而金属的脱出功就相应于式(2.5-48)中的参量 V_0-E。图2.5-5示出隧道电阻和隧道电流随金属钨尖端离金属平面的间距变化关系的实验曲线。扫描隧道显微镜就是利用这种灵敏的变化关系检测金属表面的不规则性,可检测到的不平整高度小于 0.1Å。

习　题

2-1 设粒子限定在$\left[-\frac{L}{2},\frac{L}{2}\right]$区间上作一维运动。若在$t=0$时刻,粒子运动的波函数为

$$(a)\psi(x)=\begin{cases}\cos\dfrac{\pi x}{L}, & |x|\leqslant\dfrac{L}{2}\\ 0, & |x|>\dfrac{L}{2}\end{cases}$$

$$(b)\psi(x)=\begin{cases}\sin\dfrac{2\pi x}{L}, & |x|\leqslant\dfrac{L}{2}\\ 0, & |x|>\dfrac{L}{2}\end{cases}$$

$$(c)\psi(x)=\begin{cases}\cos\dfrac{\pi x}{L}+\sin\dfrac{2\pi x}{L}, & |x|\leqslant\dfrac{L}{2}\\ 0, & |x|>\dfrac{L}{2}\end{cases}$$

试逐个：

(1)将波函数归一化；

(2)求粒子坐标几率密度分布；

(3)分别求出粒子出现在两个子区间$[-\frac{L}{2},0]$和$[0,\frac{L}{2}]$的总几率，再比较两者的大小。

答：(1)：(a)归一化常数为$\sqrt{\frac{2}{L}}$，(b)$\sqrt{\frac{2}{L}}$，(c)$\frac{1}{\sqrt{L}}$

(3)：(a)$\frac{1}{2}$与$\frac{1}{2}$，(b)$\frac{1}{2}$与$\frac{1}{2}$，(c)0.076 与 0.924

2-2　已知$t=0$时刻，粒子处在由下列波函数

$$(1)\psi(x)=\begin{cases}\sqrt{\dfrac{2}{a}}\sin\dfrac{\pi x}{a}, & 0\leqslant x\leqslant a\\ 0, & x<0, x>a\end{cases}$$

$$(2)\psi(x)=\frac{\alpha^{1/2}}{\pi^{1/4}}e^{-\alpha^2x^2/2},$$

$$(3)\psi(x)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}e^{ip_0x/\hbar},$$

$$(4)\psi(x)=\delta(x-x_0),$$

所描述的状态之中，试分别求其动量的几率分布。

答：(1)$\dfrac{2\pi\hbar^3a}{(p^2a^2-\pi^2\hbar^2)^2}\left(1+\cos\dfrac{pa}{\hbar}\right)$

(2)$\dfrac{1}{\pi^{1/2}\alpha\hbar}e^{-p^2/\alpha^2\hbar^2}$

(3)$\delta(p-p_0)$

(4)$\dfrac{1}{2\pi\hbar}$

2-3　一维运动的粒子处于态

$$\psi(x)=\begin{cases}Nxe^{-\lambda x}, & x\geqslant 0\\ 0, & x<0\end{cases}$$

其中$\lambda>0$。求：

(1)粒子坐标的几率分布函数；

(2)粒子坐标的期望值$\bar{x}$和粒子坐标平方的期望值$\overline{x^2}$；

(3)粒子动量的几率分布函数；

(4)粒子动量的期望值$\overline{p}$和粒子动量平方的期望值$\overline{p^2}$；

(5)证明 $\overline{(\Delta x)^2}\cdot\overline{(\Delta p)^2}\geqslant\frac{\hbar^2}{4}$，式中$\overline{(\Delta x)^2}\equiv\overline{x^2}-\overline{x}^2$，$\overline{(\Delta p)^2}\equiv\overline{p^2}-\overline{p}^2$

答：(1)$|\psi(x)|^2=\begin{cases}4\lambda^3x^2e^{-2\lambda x}, & x\geqslant 0\\ 0, & x<0\end{cases}$

(2)$\overline{x}=\frac{3}{2\lambda}$，$\overline{x^2}=\frac{3}{\lambda^2}$

(3)$|C(p)|^2=2\lambda^3\hbar^3/\pi(\lambda^2\hbar^2+p^2)^2$

(4)$\overline{p}=0$，　$\overline{p^2}=\lambda^2\hbar^2$

(5)$\overline{(\Delta x)^2}\cdot\overline{(\Delta p)^2}=\frac{3}{4}\hbar^2>\frac{\hbar^2}{4}$

2-4　粒子作一维自由运动，设在$t=0$时刻的状态波函数为一个高斯型波包$\Psi(x,0)=Ne^{-x^2/2a^2}$，试求在$t>0$时刻：

(1)粒子的波函数$\Psi(x,t)$；

(2)粒子坐标的几率密度分布；

(3)粒子动量的几率密度分布；

(4)粒子坐标的期望值$\overline{x}$和动量的期望值$\overline{p}$；

(5)粒子的几率流密度j。

答：(1)$\left(\frac{a^2}{\pi}\right)^{1/4}\left(a^2+i\frac{\hbar t}{m}\right)^{-1/2}\exp\left\{-\frac{x^2}{2(a^2+i\hbar t/m)}\right\}$

(2)$\frac{a}{\pi^{1/2}}(a^4+\hbar^2t^2/m^2)^{-1/2}\exp\left\{-\frac{a^2x^2}{a^4+\hbar^2t^2/m^2}\right\}$

(3)$\frac{a}{\sqrt{\pi\hbar}}e^{-a^2p^2/\hbar^2}$　　(4)$\overline{x}=0$，$\overline{p}=0$

(5)$\frac{a\hbar^2}{\sqrt{\pi}m^2}\frac{xt}{(a^4+\hbar^2t^2/m^2)^{3/2}}\exp\left\{-\frac{a^2x^2}{a^4+\hbar^2t^2/m^2}\right\}$

2-5　粒子作一维自由运动，

(1)若处于平面波状态，$\Psi_p(x,t)=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{i(px-Et)/\hbar}$，式中已取粒子在$\left[-\frac{L}{2},\frac{L}{2}\right]$内箱归一化，$E=\frac{p^2}{2m}$，求几率流密度$j$；

(2)证明平面波的线性叠加态$\Psi(x,t)=\int C(p)\Psi_p(x,t)\mathrm{d}p$仍是粒子一维自由运动的可能状态；

(3)取$C(p)=C_0e^{-p^2/2b^2}$，求$\Psi(x,t)$；

(4)若取 $C(p)=\begin{cases} C_0, & p_0-\dfrac{\delta p}{2}\leqslant p\leqslant p_0+\dfrac{\delta p}{2} \\ 0, & p<p_0-\dfrac{\delta p}{2} \text{和} p>p_0+\dfrac{\delta p}{2}; \end{cases}$

求 $\Psi(x,t)$。

答：(1) $\dfrac{p}{mL}$

(3) $\left(\dfrac{\hbar^2}{\pi b^2}\right)^{1/4}\left(\dfrac{\hbar^2}{b^2}+i\dfrac{\hbar t}{m}\right)^{-1/2}\exp\left\{-\dfrac{x^2}{2\left(\dfrac{\hbar^2}{b^2}+i\dfrac{\hbar t}{m}\right)}\right\}$

(4) $\left(\dfrac{\delta p}{2\pi\hbar}\right)^{1/2}\left\{\sin\left[\dfrac{\delta p}{2\hbar}\left(x-\dfrac{p_0 t}{m}\right)\right]\Big/\dfrac{\delta p}{2\hbar}\left(x-\dfrac{p_0 t}{m}\right)\right\}$

$\cdot\exp\left\{\dfrac{i}{\hbar}\left(p_0 x-\dfrac{p_0^2}{2m}t\right)\right\}$

2-6 已知氢原子在基态下电子运动的波函数为

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=\psi(\boldsymbol{r})e^{-iE_1 t/\hbar}=Ne^{-r/a_0}e^{-iE_1 t/\hbar}$$

式中 $\boldsymbol{r}$ 以球极坐标系表示，$a_0=\dfrac{\hbar^2}{me^2}=0.53$ Å 为第一玻尔轨道半径，$E_1=-\dfrac{e^2}{2a_0}$为基态能量，$\psi(r)$与 θ、φ 无关[这个结果是由求解氢原子的定态薛定谔方程得到的，详见式(4.2-45)]。试求：

(1)归一化常数 N；

(2)电子坐标几率密度分布及其最可几处；

(3)电子坐标径向几率分布及其最可几处；

(4)电子径向坐标 r 的期望值；

(5)电子的几率流密度 $\boldsymbol{j}$；

(6)如果将基态氢原子的半径定义为第一玻尔轨道半径 a_0，试求半径为 a_0 的球体内电子出现的总几率；若将基态氢原子的半径 r_0 定义为在半径为 r_0 的球体内电子出现的总几率达 90%，试求 r_0。

答：(1)$N=(\pi a_0^3)^{-1/2}$，(2)$r=0$ 处，(3)$r=a_0$ 处，(4)$\bar{r}=\dfrac{3}{2}a_0$，(5)$\boldsymbol{j}=0$，(6)0.323，$r_0=2.66a_0$

2-7 如果粒子所处的外场均匀但与时间有关，即 $V=V(t)$，与 $\boldsymbol{r}$ 无关。

(1)试将该体系的含时薛定谔方程分离变量；

(2)方程的解 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$有怎样的一般形式？

以一维情况且取 $V(t)=V_0\cos\omega_0 t$ 为例说明之。

答：(1)$\Psi(x,t)=N\exp\{i[kx-\omega t-\phi(t)]\}$，式中 $\phi(t)=\frac{1}{\hbar}\int_0^t V(t')\mathrm{d}t'$

(2)对于 $V(t)=V_0\cos\omega_0 t$，有 $\Psi(x,t)=N\exp\{i(kx-\omega t-\frac{V_0}{\hbar\omega_0}\sin\omega_0 t)\}$

2-8　粒子在一维无限深方势阱中运动，势能函数为

$$V(x)=\begin{cases}\infty, & |x|>\frac{a}{2}\\ 0, & |x|\leqslant\frac{a}{2}\end{cases}$$

求该粒子的定态波函数和能量允许值。

答：$E_n=\frac{\pi^2\hbar^2 n^2}{2ma^2}$，　$n=1,2,3,\cdots$

$$\psi_n(x)=\begin{cases}\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a}, \quad (n\text{ 为偶数}), & |x|\leqslant\frac{a}{2}\\ 0, & |x|>\frac{a}{2}\end{cases}$$

和

$$\psi_n(x)=\begin{cases}\sqrt{\frac{2}{a}}\cos\frac{n\pi x}{a}, \quad (n\text{ 为奇数}), & |x|\leqslant\frac{a}{2}\\ 0, & |x|>\frac{a}{2}\end{cases}$$

2-9　粒子在一维势场

$$V(x)=\begin{cases}0, & 0\leqslant x\leqslant a\\ V_0>0, & x<0,\quad x>a\end{cases}$$

中运动，求束缚定态能级和相应的定态波函数。

答：能量满足的方程为

$$\arcsin\frac{\hbar k}{\sqrt{2mV_0}}=\frac{1}{2}(n\pi-ka),\qquad n=1,2,3,\cdots$$

式中 $k=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}$。由于反正弦函数的值取在$\left(0,\frac{\pi}{2}\right)$区间，故上式也可表示为

$$0<\arcsin\frac{\hbar k}{\sqrt{2mV_0}}=\frac{1}{2}(n\pi-ka)<\frac{\pi}{2}$$

定态波函数为

$$\psi(x)=\begin{cases}A_1 e^{k_1 x}, & x<0\\ A_2\sin(kx+\delta), & 0\leqslant x\leqslant a\\ A_3 e^{-k_1 x}, & x>a\end{cases}$$

式中 $k_1=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(V_0-E)}$

2-10　分子间的范德瓦耳斯力所产生的势能可近似地表示为

$$V(x)=\begin{cases}\infty, & x<0\\ V_0, & 0\leqslant x\leqslant a\\ -V_1, & a\leqslant x\leqslant b\\ 0, & x>b\end{cases}$$

求束缚态的能级所满足的方程。

答：束缚能级 E_n 满足方程

$$\mathrm{tg}k_2(b-a)=\frac{k_1k_2\mathrm{ch}k_1a+k_2k_3\mathrm{sh}k_1a}{k_2^2\mathrm{sh}k_1a-k_1k_3\mathrm{ch}k_1a}$$

式中 $k_1^2=\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}$，　$k_2^2=\frac{2m(|V_1|+E)}{\hbar^2}$，　$k_3^2=-\frac{2mE}{\hbar^2}$

2-11　粒子在一维 δ 势阱中运动，$V(x)=-\alpha\delta(x)$，$(\alpha>0)$。求粒子的束缚定态能级。

答：$E=-\frac{m\alpha^2}{\hbar^2}$

2-12　粒子封闭在由不可穿透壁围成的方箱里，可以在里面自由运动。试求其定态波函数和能量允许值，并讨论能量的简并性。

答：$E_{n_xn_yn_z}=\frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_x{}^2}{a^2}+\frac{n_y{}^2}{b^2}+\frac{n_z{}^2}{c^2}\right)$，

$$n_x,n_y,n_z=1,2,3,\cdots$$

$$\psi_{n_xn_yn_z}(x,y,z)=\begin{cases}\sqrt{\frac{8}{abc}}\sin\frac{n_x\pi x}{a}\sin\frac{n_y\pi y}{b}\sin\frac{n_z\pi z}{c}, & \text{箱内}\\ 0, & \text{箱外}\end{cases}$$

2-13　一个质量为 m 的粒子以能量 E 沿 x 轴正方向入射阶梯势垒

$$V(x)=\begin{cases}0, & x\leqslant 0\\ V_0>0, & x>0\end{cases},$$

设 $E>V_0$，求透射系数和反射系数。

答：$T=\frac{4\sqrt{E(E-V_0)}}{(\sqrt{E}+\sqrt{E-V_0})^2}$，$R=\frac{(\sqrt{E}-\sqrt{E-V_0})^2}{(\sqrt{E}+\sqrt{E-V_0})^2}$

2-14　计算能量 $E>0$ 的粒子穿过 δ 势垒 $V(x)=\alpha\delta(x)$，$(\alpha>0)$ 的透射系数。

答：$T=1/(1+\frac{m^2\alpha^2}{2mE\hbar^2})$

2-15　带电为 e 的一维谐振子处于恒定均匀外电场中，电场强度 ε 的方向沿 x 方向。求

(1)该体系的能谱及相应已归一化的定态波函数组；

(2)在第 n 个定态 $\psi_n(x)$ 下，坐标的期望值 $\bar{x}$；

(3)感应电偶极矩 D 及极化率 χ。

答：(1) $E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega-\frac{e^2\varepsilon^2}{2m\omega^2}, n=0,1,2,\cdots$

$$\psi_n(x)=\left(\frac{\alpha}{\pi^{1/2}2^n n!}\right)^{1/2}\exp\left\{-\frac{1}{2}\alpha^2(x-\frac{e\varepsilon}{m\omega^2})^2\right\}H_n\left[\alpha(x-\frac{e\varepsilon}{m\omega^2})\right]$$

(2) $\bar{x}=\frac{e\varepsilon}{m\omega^2}$，　(3) $D=\frac{e^2\varepsilon}{m\omega^2}$，　$\chi=\frac{e^2}{m\omega^2}$。

2-16　质量为 m 的小球被固定在长为 l、支点为 P 的无质量杆的末端，并在重力作用下在垂直平面内摆动。在小角近似下，求体系的能级。

答：$E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega$，　$n=0,1,2,3,\cdots$，其中 $\omega=\sqrt{\frac{g}{l}}$

2-17　由哈密顿算符 $\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+\frac{m}{2}(\omega_1{}^2x^2+\omega_2{}^2y^2+\omega_3{}^2z^2)$ 所描述的体系称为各向异性谐振子。试确定这一体系的可能能量；再对各向同性的情形 $(\omega_1=\omega_2=\omega_3=\omega)$，计算能级 E_n 的简并度。

答：$E_{n_1n_2n_3}=(n_1+\frac{1}{2})\hbar\omega_1+(n_2+\frac{1}{2})\hbar\omega_2+(n_3+\frac{1}{2})\hbar\omega_3$，

$n_1,n_2,n_3=0,1,2,3,\cdots$

$$\psi_{n_1n_2n_3}(x,y,z)=N_{n_1}N_{n_2}N_{n_3}\exp\left\{-\frac{1}{2}(\alpha_1{}^2x^2+\alpha_2{}^2y^2+\alpha_3{}^2z^2)\right\}$$
$$\cdot H_{n_1}(\alpha_1x)H_{n_2}(\alpha_2y)H_{n_3}(\alpha_3z)$$

式中 $N_{n_i}=\left(\frac{\alpha_i}{\pi^{1/2}2^{n_i}n_i!}\right)^{1/2}, \alpha_i=\sqrt{\frac{m\omega_i}{\hbar}}, i=1,2,3$

若 $\omega_1=\omega_2=\omega_3=\omega$，则

$$E_n=(n+\frac{3}{2})\hbar\omega,\qquad n=0,1,2,3,\cdots$$

能量简并度为 $\frac{1}{2}(n+1)(n+2)$

2-18　粒子质量为 M，在一个平面上距离定点 O 为恒定值 R 绕 O 点转动，这称为平面转子。试求体系的能谱及归一化定态波函数组。

答：$E_m=\frac{m^2\hbar^2}{2MR^2}$，　　$m=0,\pm1,\pm2,\pm3,\cdots$，

$$\psi_m(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$$

2-19 转动惯量为 I、电偶极矩为 D、可以在 x-y 平面自由转动的平面转子，置于沿 x 方向的恒定均匀外电场中，设电场强度 ε 足够大，求体系的能谱及归一化定态波函数组。

答：$E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\sqrt{\frac{D\varepsilon}{I}}-D\varepsilon$

$$\psi_n(\varphi)=\left(\frac{\alpha}{\pi^{1/2}2^n n!}\right)^{1/2}e^{-\alpha^2\varphi^2/2}H_n(\alpha\varphi),\qquad n=0,1,2,3,\cdots$$

式中 $\alpha=\left(\frac{ID\varepsilon}{\hbar^2}\right)^{1/4}$

2-20 设粒子所处势场 $V(\lambda,x)$ 依赖于某一参量 λ。

(1)试证明粒子束缚定态能量 $E_n(\lambda)$ 有关系式

$$\frac{\partial E_n(\lambda)}{\partial\lambda}=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n^*(\lambda,x)\left\{\frac{\partial}{\partial\lambda}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(\lambda,x)\right]\right\}\psi_n(\lambda,x)dx$$

式中 $\psi_n(\lambda,x)$ 为相应定态已归一化的波函数。

(2)应用(1)的结论于带电荷的一维谐振子在恒定均匀外电场中，求基态下体系的电偶极矩。

答：(2)$D_{基}=\frac{q^2\varepsilon}{m\omega^2}$

第三章　量子力学原理（Ⅱ）：力学量算符及量子条件

微观体系某些力学量（例如坐标、动量等）的可能取值是连续变化的，而另一些力学量（例如角动量、某些体系的能量等）的可能取值却是量子化的。并且，微观体系在任意一个运动状态下，在任一时刻，诸力学量不可能同时都有确定值，而是都有各自确定的可能取值几率分布。这与经典体系的力学量的取值规律不同。因此，量子力学中力学量的表示方式也不能与经典力学的相同。本章论述在量子力学中，力学量用算符表示和应用量子条件来完全确定相应各力学量的算符。

§3.1　算符及其运算规则

上一章已经引用了坐标算符 $\hat{r}=r$ 和动量算符 $\hat{p}=\frac{\hbar}{i}\nabla$。现在，再对算符的概念、代数运算规则以及量子力学中常用的几类算符简略地作一般性的介绍。

3.1-1　黑伯特空间及算符

黑伯特（D. Hilbert）空间是指定义在某数域上的完备的线性内积空间。量子力学中所用的黑伯特空间定义在复数域上，并且一般说来是无限维的。一个微观体系的所有可能运动状态的波函数

就张成一个黑伯特空间，每一个运动状态的波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 都是空间的一个元素，称为空间的一个矢量。空间中两个矢量 $\Psi_1(\boldsymbol{r},t)$ 和 $\Psi_2(\boldsymbol{r},t)$ 的内积 (Ψ_1,Ψ_2) 定义为

$$(\Psi_1,\Psi_2)=\int\Psi_1^*(\boldsymbol{r},t)\Psi_2(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau \tag{3.1-1}$$

空间具有完备性表明，一定能够找到正交归一化的基矢量完备组 $\{\phi_i(\boldsymbol{r})\}$，使得这个空间中的任一矢量 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 都可以按此基矢量完备组展开，即

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=\sum_i C_i(t)\phi_i(\boldsymbol{r}) \tag{3.1-2}$$

并且式中右边的诸展开系数均可以确定，为

$$C_i(t)=(\phi_i,\Psi)=\int\phi_i^*(\boldsymbol{r})\Psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau \tag{3.1-3}$$

黑伯特空间 V_H 中若有映射 $\hat{A}$ 将 V_H 映射到 V_H 自身，即对于 V_H 中任一个矢量 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$，有

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)\xrightarrow{\hat{A}}\Psi'(\boldsymbol{r},t)\in V_H \tag{3.1-4}$$

则称 $\hat{A}$ 为黑伯特空间中的算符。可写成

$$\Psi'(\boldsymbol{r},t)=\hat{A}\Psi(\boldsymbol{r},t) \tag{3.1-5}$$

表示矢量 $\Psi'(\boldsymbol{r},t)$ 是算符 $\hat{A}$ 对矢量 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 作用的结果。这里约定，算符只对其右边的矢量作用。

可以定义单位算符 $\hat{1}$ 和零算符 $\hat{0}$：对于 V_H 中任一矢量 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$，分别有

$$\hat{1}\Psi(\boldsymbol{r},t)=\Psi(\boldsymbol{r},t) \tag{3.1-6}$$

和

$$\hat{0}\Psi(\boldsymbol{r},t)=0 \tag{3.1-7}$$

另外，两个算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 相等、算符的和、数乘、乘积分别定义为：对于 V_H 中任一矢量 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$，若有

$$\hat{A}\Psi(\boldsymbol{r},t)=\hat{B}\Psi(\boldsymbol{r},t),\qquad 则\quad \hat{A}=\hat{B} \tag{3.1-8}$$

$$\hat{C}\Psi(\boldsymbol{r},t)=\hat{A}\Psi(\boldsymbol{r},t)+\hat{B}\Psi(\boldsymbol{r},t),\qquad 则\quad \hat{C}=\hat{A}+\hat{B} \tag{3.1-9}$$

$$\hat{C}\Psi(\boldsymbol{r},t)=\lambda[\hat{A}\Psi(\boldsymbol{r},t)],\quad 数\ \lambda\in 数域\ \Omega,$$

$$则\quad \hat{C}=\lambda\hat{A} \tag{3.1-10}$$

$$\hat{C}\Psi(\boldsymbol{r},t)=\hat{A}[\hat{B}\Psi(\boldsymbol{r},t)],\qquad 则\quad \hat{C}=\hat{A}\hat{B} \tag{3.1-11}$$

算符的相加满足交换律

$$\hat{A}+\hat{B}=\hat{B}+\hat{A} \tag{3.1-12}$$

和结合律

$$(\hat{A}+\hat{B})+\hat{C}=\hat{A}+(\hat{B}+\hat{C}) \tag{3.1-13}$$

但是，要特别强调指出，算符的相乘一般来说不满足交换律，即

$$\hat{A}\hat{B}\neq\hat{B}\hat{A} \tag{3.1-14}$$

引入两个算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的对易子

$$[\hat{A},\hat{B}]\equiv\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A} \tag{3.1-15}$$

如果对易子$[\hat{A},\hat{B}]=0$，则称这两个算符 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 对易，否则称 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 不对易。容易证明，算符的对易子满足下列恒等式：

$$\left.\begin{aligned}
&[\hat{A},\hat{B}]=-[\hat{B},\hat{A}]\\
&[\hat{A},\lambda]=0,\qquad 数\ \lambda\in 数域\ \Omega\\
&[\hat{A},\hat{B}+\hat{C}]=[\hat{A},\hat{B}]+[\hat{A},\hat{C}]\\
&[\hat{A}+\hat{B},\hat{C}]=[\hat{A},\hat{C}]+[\hat{B},\hat{C}]\\
&[\hat{A},\hat{B}\hat{C}]=\hat{B}[\hat{A},\hat{C}]+[\hat{A},\hat{B}]\hat{C}\\
&[\hat{A}\hat{B},\hat{C}]=\hat{A}[\hat{B},\hat{C}]+[\hat{A},\hat{C}]\hat{B}\\
&[\hat{A},[\hat{B},\hat{C}]]+[\hat{B},[\hat{C},\hat{A}]]+[\hat{C},[\hat{A},\hat{B}]]=0
\end{aligned}\right\} \tag{3.1-16}$$

（请读者自行证明）。

3.1-2 量子力学中常用的几类算符

1. 线性算符

算符 $\hat{A}$ 若满足下列条件：

$$\hat{A}(C_1\Psi_1+C_2\Psi_2)=C_1\hat{A}\Psi_1+C_2\hat{A}\Psi_2 \tag{3.1-17}$$

式中 Ψ_1 和 Ψ_2 是任意的两个矢量，C_1 和 C_2 是任意的两个复数，则称 $\hat{A}$ 为线性算符。例如，将某个函数相乘一个函数的运算、对一个函数作微商运算、作积分运算等都是线性算符。但是，取对数运算、

开方运算等不是线性算符。

逆算符。设线性算符 $\hat{A}$ 对任一个矢量 Ψ 作用的结果为 Ψ'：

$$\hat{A}\Psi=\Psi', \qquad (\text{任一 } \Psi \in V_H) \tag{3.1-18}$$

如果存在另一个线性算符 $\hat{B}$ 有作用：

$$\hat{B}\Psi'=\Psi \tag{3.1-19}$$

则称算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 互为逆算符。记为

$$\hat{B}=\hat{A}^{-1}, \qquad \hat{A}=\hat{B}^{-1} \tag{3.1-20}$$

显然，有

$$\left.\begin{aligned} &\hat{A}\hat{A}^{-1}=\hat{A}^{-1}\hat{A}=\mathbf{1} \\ &(\hat{A}^{-1})^{-1}=\hat{A} \\ &(\lambda\hat{A})^{-1}=\frac{1}{\lambda}\hat{A}^{-1}, \qquad (\text{数 } \lambda\neq 0, \lambda\in \text{数域 } \Omega) \\ &(\hat{A}_1\hat{A}_2)^{-1}=\hat{A}_2{}^{-1}\hat{A}_1{}^{-1} \end{aligned}\right\} \tag{3.1-21}$$

注意：并不是每一个线性算符都存在逆算符，一个线性算符如果其本征值[见方程式(3.1-30)]谱中包含有零的本征值，这个算符就没有逆算符。因此，坐标算符 $\boldsymbol{r}$ 和动量算符 $\frac{\hbar}{i}\nabla$ 都没有逆算符。

厄密共轭算符。两个线性算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 对任意的两个矢量 Ψ_1 和 Ψ_2 作用，如果下式成立：

$$(\Psi_2, \hat{A}\Psi_1)=(\hat{B}\Psi_2, \Psi_1) \tag{3.1-22}$$

按照内积的定义式(3.1-1)，即如果有

$$\int \Psi_2^*(\boldsymbol{r},t)\hat{A}\Psi_1(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau=\int \Psi_1(\boldsymbol{r},t)[\hat{B}\Psi_2(\boldsymbol{r},t)]^*\mathrm{d}\tau \tag{3.1-23}$$

则称算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 互为厄密共轭算符。记为

$$\hat{B}=\hat{A}^+, \qquad \hat{A}=\hat{B}^+ \tag{3.1-24}$$

容易验证：

$$\left.\begin{aligned} &(\hat{A}^+)^+=\hat{A} \\ &(\hat{A}_1+\hat{A}_2)^+=\hat{A}_1{}^++\hat{A}_2{}^+ \\ &(\lambda\hat{A})^+=\lambda^*\hat{A}^+, \qquad (\text{数 } \lambda\in \text{数域 } \Omega) \\ &(\hat{A}_1\hat{A}_2)^+=\hat{A}_2{}^+\hat{A}_1{}^+ \end{aligned}\right\} \tag{3.1-25}$$

2. 幺正算符

线性算符 $\hat{U}$ 如果满足条件

$$\hat{U}\hat{U}^{+}=\hat{U}^{+}\hat{U}=\hat{1}, \qquad 即\ \hat{U}^{+}=\hat{U}^{-1} \tag{3.1-26}$$

则称 $\hat{U}$ 为幺正算符。幺正算符的一个基本性质是:它对任意两个矢量作用的结果,不改变这两个矢量的内积。事实上,利用式(3.1-23)、(3.1-24)和式(3.1-26),有

$$\begin{aligned}(\hat{U}\Psi_2,\hat{U}\Psi_1) &= \int[\hat{U}\Psi_2(\boldsymbol{r},t)]^*[\hat{U}\Psi_1(\boldsymbol{r},t)]\mathrm{d}\tau \\ &= \int\Psi_1(\boldsymbol{r},t)[\hat{U}^{+}\hat{U}\Psi_2(\boldsymbol{r},t)]^*\mathrm{d}\tau \\ &= \int\Psi_1(\boldsymbol{r},t)\Psi_2^*(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau \\ &= (\Psi_2,\Psi_1)\end{aligned} \tag{3.1-27}$$

因此,利用幺正算符作变换不改变一个矢量的模,也不破坏两个相互正交的矢量的正交性。另外还可以证明,幺正算符必定有逆算符;幺正算符的逆算符也是幺正算符;两个幺正算符的乘积也是幺正算符。

3. 厄密算符

线性算符 $\hat{A}$ 如果满足条件

$$\hat{A}^{+}=\hat{A} \tag{3.1-28}$$

则称 $\hat{A}$ 为厄密算符或自轭算符。由式(3.1-23)可知,厄密算符 $\hat{A}$ 满足关系式

$$\int\Psi_2^*(\boldsymbol{r},t)\hat{A}\Psi_1(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau=\int\Psi_1(\boldsymbol{r},t)[\hat{A}\Psi_2(\boldsymbol{r},t)]^*\mathrm{d}\tau \tag{3.1-29}$$

式中 Ψ_1 和 Ψ_2 是任意的两个矢量。厄密算符有如下两点基本性质,下面同时给出证明。

(1)厄密算符的本征值全是实数

线性算符 $\hat{A}$ 的本征值方程写为

$$\hat{A}\phi_\lambda=\lambda\phi_\lambda \tag{3.1-30}$$

方程中 λ 称为算符 $\hat{A}$ 的本征值,ϕ_λ 称为算符 $\hat{A}$ 的相应于本征值 λ

的本征矢量(或本征函数)。在§2.4中引出的定态薛定谔方程式(2.4-12)就是一个体系哈密顿算符的本征值方程，是方程式(3.1-30)的实例。

设 $\hat{A}$ 是线性厄密算符，利用式(3.1-29)，将式中任意的两个矢量 Ψ_1 和 Ψ_2 取为算符 $\hat{A}$ 的相应于任一个本征值 λ 的同一个本征矢量 $\phi_\lambda(\boldsymbol{r})$，再应用算符 $\hat{A}$ 的本征值方程式(3.1-30)，有

$$\lambda\int\phi_\lambda^*(\boldsymbol{r})\phi_\lambda(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\tau=\lambda^*\int\phi_\lambda(\boldsymbol{r})\phi_\lambda^*(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\tau$$

得

$$\lambda=\lambda^* \tag{3.1-31}$$

可见厄密算符的任一个本征值都是实数。

(2)厄密算符的相应于不同本征值的本征矢量必定正交

由式(3.1-29)，将式中任意的两个矢量 Ψ_1 和 Ψ_2 分别取为厄密算符 $\hat{A}$ 的相应于两个不同本征值 λ_n 和 $\lambda_m(\lambda_n\neq\lambda_m)$ 的本征矢量 $\phi_{\lambda_n}(\boldsymbol{r})$ 和 $\phi_{\lambda_m}(\boldsymbol{r})$，再应用算符 $\hat{A}$ 的本征值方程并注意到厄密算符的本征值都是实数，有

$$\int\phi_{\lambda_m}^*(\boldsymbol{r})\hat{A}\phi_{\lambda_n}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\tau=\int\phi_{\lambda_n}(\boldsymbol{r})[\hat{A}\phi_{\lambda_m}(\boldsymbol{r})]^*\mathrm{d}\tau$$

即

$$(\lambda_m-\lambda_n)\int\phi_{\lambda_m}^*(\boldsymbol{r})\phi_{\lambda_n}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\tau=0$$

故如果 $\lambda_m\neq\lambda_n$，则有

$$\int\phi_{\lambda_m}^*(\boldsymbol{r})\phi_{\lambda_n}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\tau=0,\qquad \lambda_m\neq\lambda_n \tag{3.1-32}$$

必须指出，厄密算符的相应于同一个本征值的诸简并的本征矢量之间并不一定正交。不过，由于这些简并的本征矢量的任意线性叠加矢量仍是相应于这一个本征值的本征矢量，总可以重新组合出新的一组简并的本征矢量，使它们之间相互正交。事实上，设厄密算符 $\hat{A}$ 的本征值 λ_n 有 f_n 度简并，即相应有 f_n 个不同的本征矢量 $\{\phi_{\lambda_n,i}(\boldsymbol{r})\}$ $(i=1,2,\cdots,f_n)$：

$$\hat{A}\phi_{\lambda_n,i}(\boldsymbol{r})=\lambda_n\phi_{\lambda_n,i}(\boldsymbol{r}), \qquad i=1,2,\cdots,f_n \tag{3.1-33}$$

将这 f_n 个简并的本征矢量作任意的线性叠加：

$$\psi_{\lambda_n,j}(\boldsymbol{r})=\sum_{i=1}^{f_n}C_{\lambda_n,ji}\phi_{\lambda_n,i}(\boldsymbol{r}), \qquad j=1,2,\cdots \tag{3.1-34}$$

它们仍是算符 $\hat{A}$ 的相应于本征值 λ_n 的本征矢量：

$$\begin{aligned}\hat{A}\psi_{\lambda_n,j}(\boldsymbol{r})&=\hat{A}\sum_{i=1}^{f_n}C_{\lambda_n,ji}\phi_{\lambda_n,i}(\boldsymbol{r})=\sum_{i=1}^{f_n}C_{\lambda_n,ji}\hat{A}\phi_{\lambda_n,i}(\boldsymbol{r})\\&=\lambda_n\sum_{i=1}^{f_n}C_{\lambda_n,ji}\phi_{\lambda_n,i}(\boldsymbol{r})=\lambda_n\psi_{\lambda_n,j}(\boldsymbol{r}), \qquad j=1,2,\cdots\end{aligned} \tag{3.1-35}$$

若要组合出新的 f_n 个对本征值 λ_n 简并的本征矢量 $\{\psi_{\lambda_n,j}(\boldsymbol{r})\}$ $(j=1,2,\cdots,f_n)$，需要用 f_n^2 个叠加系数。再强使这 f_n 个简并的本征矢量正交归一化：

$$\int\psi^*_{\lambda_n,j}(\boldsymbol{r})\psi_{\lambda_n,l}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\tau=\delta_{jl}, \qquad j,l=1,2,\cdots,f_n \tag{3.1-36}$$

(式中 δ_{jl} 是克罗内克 δ 符号)，共给出 $\frac{1}{2}f_n(f_n-1)+f_n=\frac{1}{2}f_n(f_n+1)$ 个确定叠加系数的条件。在 $f_n>1$ 的情况下有 $f_n^2>\frac{1}{2}f_n(f_n+1)$，因而组合出新的 f_n 个对本征值 λ_n 简并的并且是正交归一化的本征矢量 $\{\psi_{\lambda_n,j}(\boldsymbol{r})\}$ $(j=1,2,\cdots,f_n)$ 总是可能的。例如，可以将式(3.1-34)取为

$$\begin{pmatrix}\psi_1\\\psi_2\\\psi_3\\\vdots\\\psi_{f_n}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}C_{11}, & 0, & 0, & \cdots & 0\\C_{21}, & C_{22}, & 0, & \cdots & 0\\C_{31}, & C_{32}, & C_{33}, & \cdots & 0\\\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\C_{f_n1}, & C_{f_n2}, & C_{f_n3}, & \cdots & C_{f_nf_n}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\phi_1\\\phi_2\\\phi_3\\\vdots\\\phi_{f_n}\end{pmatrix} \tag{3.1-37}$$

式中一共需要 $\frac{1}{2}f_n(f_n+1)$ 个不等于零的叠加系数 $\{C_{ji}\}$，由新的 f_n 个简并的本征矢量 $\{\psi_j\}$ $(j=1,2,\cdots,f_n)$ 的正交归一化表示式

(3.1-36)恰好可以唯一确定这些叠加系数。

总之，可以使得一个厄密算符的全部本征矢量形成为一个正交归一化的本征矢量组。量子力学中，往往使重新组合而成的 f_n 个对一个厄密算符 $\hat{A}$ 的本征值 λ_n 简并的本征矢量同时又是另一个厄密算符 $\hat{B}$ 的分别相应于各不相同本征值的本征矢量，这样正交性问题就自然得到解决。

另外，容易看出两个厄密算符 $\hat{A}_1$ 和 $\hat{A}_2$ 之和一定是厄密算符；但是，乘积

$$\hat{A}_1\hat{A}_2=\frac{\hat{A}_1\hat{A}_2+\hat{A}_2\hat{A}_1}{2}+\frac{\hat{A}_1\hat{A}_2-\hat{A}_2\hat{A}_1}{2} \tag{3.1-38}$$

不是厄密算符(除非算符 $\hat{A}_1$ 与 $\hat{A}_2$ 对易)。

量子力学中，表示力学量的算符要求都是线性厄密算符，而用于对体系的运动状态波函数及力学量算符进行变换的算符多是线性么正算符。下面将逐步具体论述。

§3.2 力学量用算符表示

微观体系的力学量用算符表示。算符本身并没有直接的物理意义，用以表示微观体系的力学量是对如下几方面而言的。

3.2-1 力学量在体系一个运动状态下的期望值

在§2.1中已经论述过，量子力学中坐标和动量分别用算符式(2.1-27)和式(2.1-28)表示：

$$\hat{\boldsymbol{r}}=\boldsymbol{r} \tag{3.2-1}$$

$$\hat{\boldsymbol{p}}=\frac{\hbar}{i}\nabla \tag{3.2-2}$$

它们在微观体系的一个运动状态下(设状态波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 已经归一化)的期望值 $\bar{\boldsymbol{r}}$ 和 $\bar{\boldsymbol{p}}$ 分别由式(2.1-24)和式(2.1-25)表示：

$$\bar{\boldsymbol{r}}=\int\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\hat{\boldsymbol{r}}\Psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau=\int\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\boldsymbol{r}\Psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau \tag{3.2-3}$$

$$\overline{p}=\int\Psi^*(r,t)\hat{p}\Psi(r,t)\mathrm{d}\tau=\int\Psi^*(r,t)\frac{\hbar}{i}\nabla\Psi(r,t)\mathrm{d}\tau \tag{3.2-4}$$

并且，还推广到势能、动能以及粒子在势场中运动的哈密顿量。现在，再进一步推广到任意一个有经典对应的力学量以及完全任意的一个力学量。设经典力学中有一个力学量 F，它与坐标和动量的函数关系为

$$F=F(r,p,t) \tag{3.2-5}$$

式中时间变量 t 不是力学量，只作为运动参量。对应到量子力学中，假设这个力学量的算符 $\hat{F}$ 系由如下得出：保持经典的函数关系式(3.2-5)不变，但将这个函数的坐标和动量这一对正则变量分别用其算符式(3.2-1)和式(3.2-2)替代，即

$$\hat{F}=F(\hat{r},\hat{p},t)=F(r,\frac{\hbar}{i}\nabla,t) \tag{3.2-6}$$

在§2.1中得到的势能算符、动能算符以及粒子在势场中运动的哈密顿算符式(2.1-29)、(2.1-30)及式(2.1-31)都是这里所述的特例。再假设这个力学量 F 在微观体系的由归一化波函数 $\Psi(r,t)$ 描述的运动状态下(设 $\Psi(r,t)\xrightarrow[|r|\to\infty]{}0$)的期望值表示为

$$\begin{aligned}\overline{F}&=\int\Psi^*(r,t)\hat{F}\Psi(r,t)\mathrm{d}\tau\\&=\int\Psi^*(r,t)F(r,\frac{\hbar}{i}\nabla,t)\ \Psi(r,t)\mathrm{d}\tau\end{aligned} \tag{3.2-7}$$

粒子的坐标、动量和势能、动能以及粒子在势场中运动的哈密顿量在一个运动状态下的期望值式(3.2-3)、(3.2-4)和式(2.1-32)、(2.1-33)及式(2.1-34)就是上式的特例。

对于微观体系的任意一个力学量(即使它没有经典量对应)，记表示它的算符为 $\hat{F}$，假设这个力学量在体系的由归一化波函数 Ψ 描述的运动状态下的期望值表示为

$$\overline{F}=\int\Psi^*\hat{F}\Psi\mathrm{d}\tau,\qquad 即\quad \overline{F}=(\Psi,\hat{F}\Psi) \tag{3.2-8}$$

为 Ψ 和 $\hat{F}\Psi$ 的内积，由体系的运动状态波函数 Ψ 和表示这个力学量的算符 $\hat{F}$ 共同决定。

3.2-2 力学量的可能取值

微观体系的每一个力学量都有其一系列的可能取值，构成各自的取值谱。有一些力学量的可能取值谱完全连续，另有一些力学量的则完全分立，还有一些力学量的是部分连续部分分立。量子力学中，系由表示一个力学量的算符给出这个力学量的可能取值谱。

设某一时刻在体系的一个状态下测量力学量 F，一般说来没有确定值，而是同时可能有多个取值，并且取各个可能值有确定的几率分布；但是，倘若取某一个值 λ 的几率是一而取其它所有可能值的几率都是零，则说体系在这个状态下力学量 F 有确定值，为 λ。体系的这个状态称为力学量 F 有确定值 λ 的状态。找出体系的对于一个力学量 F 来说有确定值的所有状态，其所有相应的确定值可以认为就是这个力学量 F 的所有可能取值，即可能取值的谱。

在体系的力学量 F 有确定值 λ 的状态 ϕ_λ 下，力学量 F 的期望值 $\overline{F}$ 就是确定值 λ，而均方偏差 $\overline{(\Delta F)^2}$ 必定等于零，即

$$\begin{aligned}\overline{(\Delta F)^2}&=\int\phi_\lambda^*(\boldsymbol{r})(\hat{F}-\overline{F})^2\phi_\lambda(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\tau\\&=\int\phi_\lambda^*(\boldsymbol{r})(\hat{F}-\lambda)^2\phi_\lambda(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\tau\\&=0\end{aligned}\tag{3.2-9}$$

设 $\hat{F}$ 是线性厄密算符，利用式(3.1-29)，上式可以写成

$$\begin{aligned}\overline{(\Delta F)^2}&=\int[(\hat{F}-\lambda)\phi_\lambda(\boldsymbol{r})]^*[(\hat{F}-\lambda)\phi_\lambda(\boldsymbol{r})]\mathrm{d}\tau\\&=\int|(\hat{F}-\lambda)\phi_\lambda(\boldsymbol{r})|^2\mathrm{d}\tau=0\end{aligned}\tag{3.2-10}$$

上式成立的充分和必要条件是

$$\hat{F}\phi_\lambda(\boldsymbol{r})=\lambda\phi_\lambda(\boldsymbol{r})\tag{3.2-11}$$

这就是体系的力学量 F 有确定值 λ 的状态波函数 $\phi_\lambda(\boldsymbol{r})$ 满足的方程。它实际上是算符 $\hat{F}$ 的本征值方程式(3.1-30)。在§2.4中引出的定态薛定谔方程式(2.4-12)是这个方程的实例。方程的解 $\phi_\lambda(\boldsymbol{r})$

要满足波函数的三个标准条件，因此方程式(3.2-11)中的本征值 λ 并不能随意取值，只有所有那些能够使方程的解满足波函数三个标准条件的 λ 值才组成力学量算符 $\hat{F}$ 的本征值谱。这导致有的力学量算符的本征值谱完全分立，有的完全连续，有的则部分分立部分连续。量子力学假设：一个力学量算符 $\hat{F}$ 的所有本征值(即本征值谱)就是这个算符所表示的力学量 F 的所有可能取值(即可能取值谱)。微观体系处于由力学量算符 $\hat{F}$ 的每一个本征值相应的本征函数所描述的状态下，力学量 F 都一定有确定值，为这个本征函数相应的本征值。可以使得一个力学量算符的全部本征函数形成为一个正交归一化的本征函数组。

3.2-3 力学量在体系一个运动状态下可能取值的几率分布

如果微观体系所处的状态不是力学量算符 $\hat{F}$ 的一个本征函数描述的状态，体系的这个力学量 F 就没有确定值，而同时有多个可能取值，并且取每一可能值都有确定的几率。量子力学中，由表示这个力学量的算符 $\hat{F}$ 和体系所处运动状态的归一化波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 共同给出这个力学量在体系这个运动状态下可能取值的几率分布。

设力学量算符 $\hat{F}$ 的所有本征函数构成一个正交归一化的完备组。不失一般性，假定算符 $\hat{F}$ 的本征值谱完全分立，记为 $\{\lambda_n\}$；并且，每一个本征值都没有简并。算符 $\hat{F}$ 的本征函数组记为 $\{\phi_{\lambda_n}(\boldsymbol{r})\}$。所谓本征函数组已经正交归一化，是指每一个本征函数都已经归一化，而任意两个不同的本征函数之间都相互正交，满足如下正交归一化条件

$$\int \phi_{\lambda_m}^*(\boldsymbol{r})\phi_{\lambda_n}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\tau=\delta_{\lambda_m\lambda_n} \qquad (3.2\text{-}12)$$

式中 $\delta_{\lambda_m\lambda_n}$ 是克罗内克 δ 符号。由于算符 $\hat{F}$ 的正交归一化本征函数组是完备组，它可以作为体系状态波函数张成的黑伯特空间中的基函数组。现在，将体系一个运动状态的归一化波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 按

力学量算符 $\hat{F}$ 的正交归一化本征函数完备组展开，即

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=\sum_n C_n(t)\phi_{\lambda_n}(\boldsymbol{r}) \qquad (3.2\text{-}13)$$

下面求出式中的诸展开系数$\{C_n(t)\}$。将上式两边乘以 $\phi^*_{\lambda_m}(\boldsymbol{r})$，再对空间坐标积分，利用式(3.2-12)，有

$$\int\phi^*_{\lambda_m}(\boldsymbol{r})\Psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau=\sum_n C_n(t)\int\phi^*_{\lambda_m}(\boldsymbol{r})\phi_{\lambda_n}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\tau$$

$$=\sum_n C_n(t)\delta_{\lambda_m,\lambda_n}=C_m(t)$$

得到

$$C_n(t)=\int\phi^*_{\lambda_n}(\boldsymbol{r})\Psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau, \qquad n=1,2,3,\cdots \qquad (3.2\text{-}14)$$

由力学量算符 $\hat{F}$ 的本征函数 ϕ_{λ_n} 和体系的态函数 Ψ 共同确定。可以对 $C_n(t)$ 作如下解释。将体系的运动状态波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 式(3.2-13)代入它的归一化表示式

$$\int\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau=1 \qquad (3.2\text{-}15)$$

利用式(3.2-12)，有

$$1=\sum_m\sum_n C^*_m(t)C_n(t)\int\phi^*_{\lambda_m}(\boldsymbol{r})\phi_{\lambda_n}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\tau$$

$$=\sum_m\sum_n C^*_m(t)C_n(t)\delta_{\lambda_m,\lambda_n}$$

$$=\sum_n |C_n(t)|^2 \qquad (3.2\text{-}16)$$

另一方面，如果将 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 式(3.2-13)代入力学量 F 在体系的由这个波函数描述的运动状态下的期望值式(3.2-8)，应用算符 $\hat{F}$ 的本征值方程式(3.2-11)，则有

$$\overline{F}=\int\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\hat{F}\Psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau$$

$$=\sum_m\sum_n C^*_m(t)C_n(t)\int\phi^*_{\lambda_m}(\boldsymbol{r})\hat{F}\phi_{\lambda_n}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\tau$$

$$=\sum_m\sum_n C^*_m(t)C_n(t)\lambda_n\delta_{\lambda_m,\lambda_n}$$

$$=\sum_n \lambda_n |C_n(t)|^2 \tag{3.2-17}$$

综合以上两式，量子力学假设：式(3.2-13)中的展开系数 $C_n(t)$ 的绝对值平方 $|C_n(t)|^2$ 是体系在由归一化波函数 $\Psi(r,t)$ 描述的运动状态下，在时刻 t，力学量 F 取值为 λ_n 的几率。称 $C_n(t)$ 为力学量 F 取值为 λ_n 的几率幅。由式(3.2-14)算出式(3.2-13)中的全部展开系数 $\{C_n(t)\}$，分别取其绝对值平方，这个集合 $\{|C_n(t)|^2\}$ 就给出体系在运动状态 $\Psi(r,t)$ 下，力学量 F 取其所有可能值的几率分布。式(3.2-16)表明，在任一时刻 t 总几率都等于一；式(3.2-17)则是体系在运动状态 $\Psi(r,t)$ 下，利用力学量 F 的所有可能取值 $\{\lambda_n\}$ 和可能取值的几率分布 $\{|C_n(t)|^2\}$ 计算期望值 $\overline{F}$ 的表示式。

在§2.1 中论述的粒子坐标取值的几率分布和动量取值的几率分布就是这里所讨论问题的实例。下面再举出一个例子。

例 3.2-1 将束缚在晶格中的原子核的质心运动近似地视为 x 轴上的一维谐振动，设处于基态。假若在 $t=0$ 时刻，原子核由于内部能级的跃迁而沿 x 轴方向发射出一个能量为 E_γ 的光子，求此时刻核的质心运动仍处于基态(即没有能量传给原子核，为无反冲发射光子)的几率以及处于能量为 $E_n(n=1,2,3,\cdots)$ 的诸激发态的几率。

解： 由题设在 $t<0$ 时刻，原子核的质心运动为 x 轴上的谐振动，处于基态

$$\psi_0(x)=\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha^2 x^2/2} \tag{3.2-18}$$

式中 $\alpha=\left(\frac{M\omega}{\hbar}\right)^{\frac{1}{2}}$，$M$ 为原子核的质量，ω 为谐振动的角频率，x 为核质心的坐标。可将 $\psi_0(x)$ 作傅里叶展开：

$$\psi_0(x)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{1}{2}}}\int_{-\infty}^{\infty} C(p) e^{ipx/\hbar} dp \tag{3.2-19}$$

在 $t=0$ 时刻，原子核由于发射出一个能量为 E_γ(因而动量值为 $p_0=\frac{E_\gamma}{c}$)的光子，核质心运动的动量每一个可能取值 p 会突然

改变成 $p-p_0$。因此，动量取值的几率分布 $|C(p)|^2$ 会突然改变成 $|C(p+p_0)|^2$，或者等效地说，在 $\psi_0(x)$ 的傅里叶展开式中诸平面波的波函数 $e^{ipx/\hbar}$ 会突然改变成 $e^{i(p-p_0)x/\hbar}$，故原子核在发射出光子后的瞬时，质心运动的波函数为

$$\begin{aligned}\psi(x)&=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\int_{-\infty}^{\infty}C(p+p_0)e^{ipx/\hbar}dp\\&=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\int_{-\infty}^{\infty}C(p)e^{i(p-p_0)x/\hbar}dp\\&=e^{-ip_0x/\hbar}\psi_0(x)\end{aligned}\tag{3.2-20}$$

核的质心运动在此状态下，能量的期望值为

$$\begin{aligned}\overline{E}&=\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*(x)\hat{H}\psi(x)dx\\&=\int_{-\infty}^{\infty}e^{ip_0x/\hbar}\psi_0^*(x)\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2}{dx^2}\right.\\&\quad\left.+\frac{1}{2}M\omega^2x^2\right]e^{-ip_0x/\hbar}\psi_0(x)dx\\&=E_0+\frac{p_0^2}{2M}=\frac{1}{2}\hbar\omega+\frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}\end{aligned}\tag{3.2-21}$$

核的质心运动在状态 $\psi(x)$ 下，仍留在基态 $\psi_0(x)$ 的几率幅式(3.2-14)为

$$\begin{aligned}C_0&=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_0^*(x)\psi(x)dx=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_0^2(x)e^{-ip_0x/\hbar}dx\\&=\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\alpha^2x^2-\frac{i}{\hbar}p_0x\right]dx=\exp\left[-\frac{p_0^2}{4\hbar^2\alpha^2}\right]\\&=\exp\left[-\frac{E_\gamma^2}{4\hbar\omega Mc^2}\right]\end{aligned}\tag{3.2-22}$$

故仍留在基态的几率为

$$|C_0|^2=\exp\left[-\frac{E_\gamma^2}{2\hbar\omega Mc^2}\right]\tag{3.2-23}$$

它随着被原子核发射的光子能量的平方 E_γ^2 增大而指数地下降，因而只有对于原子核内部低能 γ 跃迁，原子核的无反冲 γ 发射才有较大的几率。

另一方面，核的质心运动处于能量为 $E_n(n\neq0)$ 的激发态

$\psi_n(x)$的几率幅为

$$C_n=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n^*(x)\psi_0(x)\mathrm{e}^{-ip_0x/\hbar}\mathrm{d}x$$
$$=\frac{N_nN_0}{\alpha}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-\xi^2}H_n(\xi)\mathrm{e}^{-ip_0\xi/\hbar\alpha}\mathrm{d}\xi \tag{3.2-24}$$

式中已记$\xi=\alpha x$。利用厄密多项式$H_n(\xi)$的生成函数

$$e^{-z^2+2\xi z}=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{H_n(\xi)}{n!}z^n \tag{3.2-25}$$

由上式可以直接导出$H_n(\xi)$的式(2.5-22)

$$H_n(\xi)=\left[\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}z^n}e^{-z^2+2\xi z}\right]_{z=0}=\mathrm{e}^{\xi^2}\left[\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}z^n}e^{-(z-\xi)^2}\right]_{z=0}$$
$$=(-1)^n\mathrm{e}^{\xi^2}\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}\xi^n}\mathrm{e}^{-\xi^2}$$

式(3.2-25)两边乘以$\exp[-\xi^2-i\frac{p_0}{\hbar\alpha}\xi]$，再对$\xi$积分。左边为

$$\int_{-\infty}^{\infty}\exp[-z^2+2\xi z-\xi^2-i\frac{p_0}{\hbar\alpha}\xi]\mathrm{d}\xi$$
$$=\sqrt{\pi}\exp[-\frac{p_0^2}{4\hbar^2\alpha^2}]\exp[-i\frac{p_0}{\hbar\alpha}z]$$
$$=\sqrt{\pi}\exp[-\frac{p_0^2}{4\hbar^2\alpha^2}]\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-ip_0/\hbar\alpha)^n}{n!}z^n$$

右边为

$$\sum_{n=0}^{\infty}\frac{z^n}{n!}\int_{-\infty}^{\infty}\exp[-\xi^2-i\frac{p_0}{\hbar\alpha}\xi]H_n(\xi)\mathrm{d}\xi=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{z^n}{n!}\frac{\alpha}{N_nN_0}C_n$$

比较左右两边z^n的系数，并代入一维谐振子定态波函数的归一化常数N_n式(2.5-26)，得

$$C_n=\frac{1}{(2^nn!)^{1/2}}\left(-i\frac{p_0}{\hbar\alpha}\right)^n\exp[-\frac{p_0^2}{4\hbar^2\alpha^2}] \tag{3.2-26}$$

故核的质心运动处于第n激发态的几率为

$$|C_n|^2=\frac{(p_0^2/2\hbar^2\alpha^2)^n}{n!}\exp[-\frac{p_0^2}{2\hbar^2\alpha^2}]$$
$$=\frac{(E_\gamma^2/2\hbar\omega Mc^2)^n}{n!}\exp[-\frac{E_\gamma^2}{2\hbar\omega Mc^2}] \tag{3.2-27}$$

例如对于^{57}Fe核，$E_\gamma=1.44\times10^4$电子伏特，$\omega=10^{12}$周/秒，有$\hbar\omega=4.14\times10^{-3}$电子伏特，$Mc^2\approx5.31\times10^{10}$电子伏特，得

$$
\begin{aligned}
&|C_0|^2=e^{-0.472}=0.624,\\
&|C_1|^2=0.472\times0.624=0.294,\\
&|C_2|^2=\frac{(0.472)^2}{2!}\times0.624=0.069,\\
&|C_3|^2=\frac{(0.472)^3}{3!}\times0.624=0.011
\end{aligned}
\tag{3.2-28}
$$

3.2-4 表示力学量的算符必须满足的条件

以上所述的是在量子力学中，用算符表示微观体系的相应一个力学量的含意。由此可知，表示力学量的算符必须满足一定的条件。

首先，力学量算符必须是线性算符。这是由于态叠加原理要求薛定谔方程式(2.3-11)是线性方程，因此体系的哈密顿算符 $\hat{H}$ 以及组成算符 $\hat{H}$ 的所有力学量算符都必须是线性算符。另外，一个力学量算符如果某个本征值有简并，这些简并的本征函数的任意线性叠加函数应当也是体系的这个力学量有确定值(为这个本征值)的状态波函数，亦即也是这个力学量算符的相应于这个本征值的本征函数，满足这个力学量算符的本征值方程，因此一个力学量算符的本征值方程必须是线性方程，力学量算符必须是线性算符。

力学量算符又必须是厄密算符。因为一个力学量算符的全部本征值就是这个力学量的所有可能取值，它们应当都是实数，而只有厄密算符的全部本征值都是实数。由式(3.1-29)还可以直接看出，厄密算符在体系任一运动状态下的期望值式(3.2-8)是实数。

最后，力学量算符的本征函数组必须构成完备组。因为它倘若不是完备组，需要再另外加进若干个基函数后才构成完备组，则体系必定有一些运动状态的波函数在按这个函数完备组展开后与另外加进的基函数有关，有的甚至只与另外加进的基函数有关。在体系的这些状态下测量这个量，所得到的可能取值有些甚至全部不

是这个算符的本征值,换句话说,这个量在体系的这些运动状态下不可测量,故这个量并不是力学量。以后,当实际用到任意一个力学量算符的本征函数组,都假定它已经正交归一化,并且认定它一定构成完备组。

3.2-5 量子力学的第三条假设

微观体系的力学量由体系运动状态波函数张成的黑伯特空间中相应的线性厄密、并且其本征函数组构成完备组的算符表示。力学量算符本身并没有直接的物理意义,表示相应一个力学量的含意是:一个力学量算符的本征值谱给出这个力学量的所有可能取值;体系的一个运动状态的归一化波函数按一个力学量算符的正交归一化本征函数完备组展开,式中诸展开系数的绝对值平方给出体系的这个力学量在这个运动状态下取所有可能值的几率分布。再应用式(3.2-17)或式(3.2-8),还可以计算出体系的这个力学量在这个运动状态下的期望值。这就是量子力学的第三条假设。

§3.3 几个基本的力学量算符

微观体系有几个基本的力学量,例如粒子的坐标和动量,动能、势能和总能量,以及"轨道"角动量和宇称等。现在分别来介绍这几个力学量算符,并且求出它们各自的本征值谱和正交归一化本征函数完备组。第六章中还将介绍一个力学量——电子的自旋。

3.3-1 坐标算符及坐标算符的函数

如上所述,坐标算符可写为

$$\hat{\boldsymbol{r}}=\boldsymbol{r} \tag{3.3-1}$$

这是一个矢量算符,其三个直角坐标系分量为

$$\hat{x}=x, \qquad \hat{y}=y, \qquad \hat{z}=z \tag{3.3-2}$$

它们显然都是线性厄密算符。下面为明确起见,具体讨论粒子在一

维空间中运动的情况。坐标算符 $\hat{x}=x$ 满足方程[见式(2.1-10)]

$$x\delta(x-x_0)=x_0\delta(x-x_0) \tag{3.3-3}$$

方程中的 $\delta(x-x_0)$ 是狄喇克 δ 函数，x_0 是实参量。它就是坐标算符 $\hat{x}$ 的本征值方程。本征值 x_0 允许在 $(-\infty,\infty)$ 区域内连续取所有实数值。本征函数的集合 $\{\delta(x-x_0)\}$ 构成正交归一化的完备组，其正交归一化的表示式应写为

$$\int_{-\infty}^{\infty}\delta(x-x_0)\delta(x-x'_0)\mathrm{d}x=\delta(x_0-x'_0) \tag{3.3-4}$$

这是因为粒子的坐标取值是连续的，所谓有确定取值 x_0 应当理解为取值在 $(x_0-\Delta x_0,x_0+\Delta x_0)$ 区间内，因此是在这个取值小区间内并且在粒子一维运动的整个空间内找到粒子的几率为1，即

$$\int_{x_0-\Delta x_0}^{x_0+\Delta x_0}\mathrm{d}x'_0\int_{-\infty}^{\infty}\delta(x-x_0)\delta(x-x'_0)\mathrm{d}x=1 \tag{3.3-5}$$

坐标算符的函数，例如势能算符，写为

$$V=V(\hat{x})=V(x) \tag{3.3-6}$$

是标量算符。将它作用在坐标算符 $\hat{x}$ 的本征函数 $\delta(x-x_0)$ 上，设 $V(x)$ 可以展开成 x 的幂级数，则利用式(3.3-3)，有

$$V(x)\delta(x-x_0)=V(x_0)\delta(x-x_0) \tag{3.3-7}$$

这就是势能算符 $V(x)$ 的本征值方程。

对于粒子在三维空间中运动的情况，坐标算符 $\hat{\boldsymbol{r}}=\boldsymbol{r}$ 和势能算符 $\hat{V}=V(\boldsymbol{r})$ 的本征值方程可分别写为

$$\boldsymbol{r}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0)=\boldsymbol{r}_0\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0) \tag{3.3-8}$$

和

$$V(\boldsymbol{r})\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0)=V(\boldsymbol{r}_0)\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0) \tag{3.3-9}$$

方程的本征函数

$$\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0)=\delta(x-x_0)\delta(y-y_0)\delta(z-z_0) \tag{3.3-10}$$

3.3-2 动量算符及动量算符的函数

动量算符也如上所述，写为

$$\hat{p}=\frac{\hbar}{i}\nabla \qquad (3.3\text{-}11)$$

它是一个矢量算符，三个直角坐标系分量为

$$\hat{p}_x=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x},\qquad \hat{p}_y=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y},\qquad \hat{p}_z=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z} \qquad (3.3\text{-}12)$$

可以直接验证，它们都是线性厄密算符。对于粒子在一维空间中运动的情况，动量算符 $\hat{p}_x$ 的本征值方程写为

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\phi_{p_x}(x)=p_x\phi_{p_x}(x) \qquad (3.3\text{-}13)$$

解方程得到归一化的本征函数为平面波波函数

$$\phi_{p_x}(x)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\mathrm{e}^{ip_xx/\hbar} \qquad (3.3\text{-}14)$$

本征值 p_x 可以在区域$(-\infty,\infty)$内连续取所有实数值。本征函数的集合$\{\phi_{p_x}(x)\}$构成正交归一化的完备组，其正交归一化的表示式写为式(2.1-13)，即

$$\int_{-\infty}^{\infty}\phi_{p'_x}^*(x)\phi_{p_x}(x)\mathrm{d}x=\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{i(p_x-p'_x)x/\hbar}\mathrm{d}x$$

$$=\delta(p_x-p'_x) \qquad (3.3\text{-}15)$$

其理由类同于对坐标算符的说明，已在 § 2.1 中叙述过。

动量算符的函数写为

$$\hat{F}=F(\hat{p}_x)=F(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}) \qquad (3.3\text{-}16)$$

例如，动能算符（也就是自由粒子的哈密顿算符）为

$$\hat{T}=\frac{\hat{p}_x^2}{2m}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} \qquad (3.3\text{-}17)$$

它是一个线性厄密的标量算符。将它作用在动量算符 $\hat{p}_x$ 的本征函数 $\phi_{p_x}(x)$式(3.3-14)上，有

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\phi_{p_x}(x)=\frac{p_x^2}{2m}\phi_{p_x}(x) \qquad (3.3\text{-}18)$$

这就是动能算符 $\hat{T}$ 式(3.3-17)的本征值方程。

粒子如果是在三维空间中运动，动量算符 $\hat{p}$ 和动能算符$\frac{\hat{p}^2}{2m}$的本征值方程分别写为

$$\frac{\hbar}{i}\nabla\phi_p(r)=p\phi_p(r) \tag{3.3-19}$$

和

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi_p(r)=\frac{p^2}{2m}\phi_p(r) \tag{3.3-20}$$

方程的本征函数

$$\phi_p(r)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{ip\cdot r/\hbar} \tag{3.3-21}$$

这里顺便说明一个问题：自由粒子能量的本征函数即动量算符的本征函数——平面波波函数还可以采用另外一个方法归一化，称为箱归一化。现讨论粒子在一维空间中运动的情况。首先设想粒子是在有限范围$[-\frac{L}{2},\frac{L}{2}]$中运动，最后再令 $L\longrightarrow\infty$。这样，为了保证动量算符 $\hat{p}_x=\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}$的厄密性，要求自由粒子的任一状态波函数满足所谓周期性边界条件。事实上，一般地记粒子运动范围的边界两点的坐标为 x_1 和 x_2，由厄密算符遵从的关系式(3.1-29)，要求动量算符满足

$$\int_{x_1}^{x_2}\psi_2^*(\frac{\hbar}{i}\frac{d\psi_1}{dx})dx=\int_{x_1}^{x_2}\psi_1(\frac{\hbar}{i}\frac{d\psi_2}{dx})^*dx \tag{3.3-22}$$

即

$$\frac{\hbar}{i}\int_{x_1}^{x_2}\frac{d(\psi_2^*\psi_1)}{dx}dx=0$$

故

$$(\psi_2^*\psi_1)\Big|_{x_1}^{x_2}=0$$

可知对于体系的任意两个状态波函数 ψ_1 和 ψ_2，有

$$\frac{\psi_2^*(x_2)}{\psi_2^*(x_1)}=\frac{\psi_1(x_1)}{\psi_1(x_2)}=\text{常数}$$

即对于体系的任一状态波函数 ψ，有

$$\frac{\psi(x_1)}{\psi(x_2)}=\mathrm{e}^{i\alpha}. \tag{3.3-23}$$

式中，相角 α 待定，它对于体系的任一状态波函数来说都是相同的。取平面波波函数并令本征值 $p_x=0$，则

$$\phi_{p_x}(x)=A\mathrm{e}^{ip_x x/\hbar}\underset{p_x=0}{=}A$$

由此可知 $\alpha=0$。因此得到

$$\psi(x_1)=\psi(x_2) \tag{3.3-24}$$

这就是周期性边界条件。

平面波波函数 $\phi_{p_x}(x)=A\mathrm{e}^{ip_x x/\hbar}$ 由于在粒子运动范围 $[-\frac{L}{2},\frac{L}{2}]$ 上满足周期性边界条件

$$\phi_{p_x}(-\frac{L}{2})=\phi_{p_x}(\frac{L}{2}) \tag{3.3-25}$$

即

$$A\mathrm{e}^{-ip_x\frac{L}{2}/\hbar}=A\mathrm{e}^{ip_x\frac{L}{2}/\hbar}$$

有

$$\mathrm{e}^{ip_x L/\hbar}=1$$

得到动量的本征值谱为

$$p_x=\frac{2\pi\hbar}{L}n,\qquad n=0,\pm1,\pm2,\cdots \tag{3.3-26}$$

可看出动量取值量子化（当取 $L\longrightarrow\infty$，动量的可能取值重又连续变化）。再由归一化条件

$$\int_{-L/2}^{L/2}|\phi_{p_x}(x)|^2\mathrm{d}x=1$$

得 $A=\frac{1}{(L)^{1/2}}$，因此已经箱归一化的平面波波函数为

$$\phi_{p_x}(x)=\frac{1}{(L)^{1/2}}\mathrm{e}^{ip_x x/\hbar} \tag{3.3-27}$$

箱归一化的平面波波函数组的正交归一化表示式为

$$\int_{-L/2}^{L/2}\phi_{p_{xn}}^*(x)\phi_{p_{xn'}}(x)\mathrm{d}x=\delta_{nn'} \tag{3.3-28}$$

对于自由粒子在三维空间中运动的情况，首先设想粒子是在有限范围$-\frac{L_1}{2}\leqslant x\leqslant\frac{L_1}{2}$、$-\frac{L_2}{2}\leqslant y\leqslant\frac{L_2}{2}$和$-\frac{L_3}{2}\leqslant z\leqslant\frac{L_3}{2}$运动，最后再令 L_1、L_2 和 $L_3\longrightarrow\infty$。则已经箱归一化的平面波波函数为

$$\begin{aligned}\phi_{p_x,p_y,p_z}(x,y,z)&=\frac{1}{(L_1L_2L_3)^{1/2}}\exp\left[\frac{i}{\hbar}(p_xx+p_yy+p_zz)\right]\\&=\frac{1}{(V)^{1/2}}e^{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}\end{aligned} \tag{3.3-29}$$

动量的可能取值量子化，为

$$p_x=\frac{2\pi\hbar}{L_1}n_1,\qquad p_y=\frac{2\pi\hbar}{L_2}n_2,\qquad p_z=\frac{2\pi\hbar}{L_3}n_3$$
$$n_1,n_2,n_3=0,\pm1,\pm2,\cdots \tag{3.3-30}$$

3.3-3 体系的哈密顿算符

体系的哈密顿算符 $\hat{H}$ 随体系的不同而异。一个粒子在势场 $V(\boldsymbol{r})$中运动，哈密顿算符由式(2.3-9)表示

$$\hat{H}=\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m}+V(\hat{\boldsymbol{r}})=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r}) \tag{3.3-31}$$

也随势场$V(\boldsymbol{r})$的不同而异。如果体系的哈密顿算符 $\hat{H}$ 与时间 t 无关，因而是能量算符，则它的本征值方程就是这个体系的定态薛定谔方程式(2.4-12)

$$\hat{H}\phi_E=E\phi_E \tag{3.3-32}$$

因此，只能对各个具体的体系分别求解其能量算符的本征值方程，例如对于粒子在一维空间中运动的情况如§2.5 所述，不能一概而论。特别要注意，哈密顿算符 $\hat{H}$ 式(3.3-31)既是坐标算符 $\hat{\boldsymbol{r}}$ 的函数，又是动量算符 $\hat{\boldsymbol{p}}$ 的函数，但哈密顿算符 $\hat{H}$ 的本征值谱和本征函数完备组只应当唯一地由求解它的本征值方程式(3.3-32)得出。

3.3-4 角动量算符

经典力学中，一个质点轨道运动的角动量 $\boldsymbol{L}$ 定义为坐标 $\boldsymbol{r}$ 与动量 $\boldsymbol{p}$ 的矢量积，即

$$\boldsymbol{L}=\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p} \tag{3.3-33}$$

它是一个矢量，三个直角坐标系分量为

$$\left.\begin{aligned} L_x&=yp_z-zp_y\\ L_y&=zp_x-xp_z\\ L_z&=xp_y-yp_x \end{aligned}\right\} \tag{3.3-34}$$

对应到量子力学中，一个粒子的角动量算符为

$$\hat{\boldsymbol{L}}=\hat{\boldsymbol{r}}\times\hat{\boldsymbol{p}}=\boldsymbol{r}\times\frac{\hbar}{i}\nabla \tag{3.3-35}$$

它是一个矢量算符，三个直角坐标系分量为

$$\left.\begin{aligned} \hat{L}_x&=\hat{y}\hat{p}_z-\hat{z}\hat{p}_y=y\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}\\ \hat{L}_y&=\hat{z}\hat{p}_x-\hat{x}\hat{p}_z=z\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}\\ \hat{L}_z&=\hat{x}\hat{p}_y-\hat{y}\hat{p}_x=x\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} \end{aligned}\right\} \tag{3.3-36}$$

可以直接验证，它们都是线性厄密算符。再引进角动量的平方算符 $\hat{L}^2$，定义为

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2=\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2+\hat{L}_z^2 \tag{3.3-37}$$

显然也是线性厄密算符。

变换到球极坐标系中，由

$$\left.\begin{aligned} x&=r\sin\theta\cos\varphi\\ y&=r\sin\theta\sin\varphi\\ z&=r\cos\theta \end{aligned}\right\}\qquad \left.\begin{aligned} r&=\sqrt{x^2+y^2+z^2}\\ \theta&=\mathrm{tg}^{-1}\frac{\sqrt{x^2+y^2}}{z}\\ \varphi&=\mathrm{tg}^{-1}\frac{y}{x} \end{aligned}\right\} \tag{3.3-38}$$

便有

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial x}&=\frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial\theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\varphi}\\
&=\sin\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\cos\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}-\frac{1}{r}\frac{\sin\varphi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\\
\frac{\partial}{\partial y}&=\frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial\theta}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial\varphi}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\varphi}\\
&=\sin\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\cos\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{r}\frac{\cos\varphi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\\
\frac{\partial}{\partial z}&=\frac{\partial r}{\partial z}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial\theta}{\partial z}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial\varphi}{\partial z}\frac{\partial}{\partial\varphi}\\
&=\cos\theta\frac{\partial}{\partial r}-\frac{1}{r}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}
\end{aligned}\right\}\qquad(3.3\text{-}39)$$

分别代入式(3.3-36)和式(3.3-37)，得到角动量的四个算符 $\hat{L}_x$、$\hat{L}_y$、$\hat{L}_z$ 和 $\hat{L}^2$ 在球极坐标系中的表示式：

$$\left.\begin{aligned}
\hat{L}_x&=i\hbar(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}+\mathrm{ctg}\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi})\\
\hat{L}_y&=-i\hbar(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}-\mathrm{ctg}\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi})\\
\hat{L}_z&=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}
\end{aligned}\right\}\qquad(3.3\text{-}40)$$

和

$$\hat{L}^2=-\hbar^2[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}]\qquad(3.3\text{-}41)$$

算符 $\hat{L}^2$ 式(3.3-41)的本征值方程写为

$$-\hbar^2[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}]Y(\theta,\varphi)=\lambda\hbar^2Y(\theta,\varphi)\qquad(3.3\text{-}42)$$

方程中 $\lambda\hbar^2$ 为算符 $\hat{L}^2$ 的本征值。可以将方程改写成

$$[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}]Y(\theta,\varphi)=-\lambda Y(\theta,\varphi)\qquad(3.3\text{-}43)$$

这个方程在数学中是众所熟知的。为了使方程的解 $Y(\theta,\varphi)$ 在变量

θ变化的区域$[0,\pi]$上保持有限，在变量φ变化的区域$[0,2\pi]$上为单值，以满足波函数的标准条件，要求方程中的参数λ只限于取值为

$$\lambda=l(l+1),\qquad l=0,1,2,3\cdots \tag{3.3-44}$$

并且，方程相应的解是球谐函数

$$Y_{lm}(\theta,\varphi)=N_{lm}\mathrm{P}_l^m(\cos\theta)\mathrm{e}^{im\varphi}$$

$$l=0,1,2,3\cdots;\qquad m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l \tag{3.3-45}$$

上式中，$\mathrm{P}_l^m(\cos\theta)$是缔合勒让德(A. M. Legendre)多项式

$$\mathrm{P}_l^m(x)=\frac{1}{2^l l!}(1-x^2)^{m/2}\frac{\mathrm{d}^{l+m}}{\mathrm{d}x^{l+m}}(x^2-1)^l,\qquad 0\leqslant x\leqslant 1 \tag{3.3-46}$$

N_{lm}是归一化常数，由球谐函数的归一化表示式

$$\int_0^\pi\int_0^{2\pi}Y_{lm}^*(\theta,\varphi)Y_{lm}(\theta,\varphi)\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi=1 \tag{3.3-47}$$

可算出为

$$N_{lm}=(-1)^m\left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}\right]^{1/2} \tag{3.3-48}$$

于是得到角动量的平方算符$\hat{L}^2$的本征值谱是

$$l(l+1)\hbar^2,\qquad l=0,1,2,3,\cdots \tag{3.3-49}$$

相应的本征函数是球谐函数$Y_{lm}(\theta,\varphi)$式(3.3-45)，本征值方程可写成

$$\hat{L}^2Y_{lm}(\theta,\varphi)=l(l+1)\hbar^2Y_{lm}(\theta,\varphi),$$
$$l=0,1,2,3,\cdots,$$
$$m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l \tag{3.3-50}$$

由此看出，算符$\hat{L}^2$的本征值谱是量子化的，$l=0,1,2,3,\cdots$称为角量子数；本征值$l(l+1)\hbar^2$有简并，固定l的一个本征值相应有$(2l+1)$个不同的本征函数$\{Y_{lm}(\theta,\varphi)\}$ $(m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l)$。

算符$\hat{L}_z$式(3.3-40)的本征值方程为

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}\Phi(\varphi)=m\hbar\Phi(\varphi) \tag{3.3-51}$$

方程的解为

$$\Phi(\varphi)=A\mathrm{e}^{im\varphi} \tag{3.3-52}$$

要求方程的解 $\Phi(\varphi)$ 在变量 φ 变化的区域 $[0,2\pi]$ 上为单值，以满足波函数的标准条件，则方程式(3.3-51)中的参数 m 只允许取值为

$$m=0,\pm1,\pm2,\cdots \tag{3.3-53}$$

于是，角动量的 z 分量算符 $\hat{L}_z$ 的本征值谱是

$$m\hbar,\qquad m=0,\pm1,\pm2,\pm3,\cdots,\pm l \tag{3.3-54}$$

式中要求 $|m|$ 的值不超过 l，这是由于角动量一个分量的大小不会超过这个角动量本身的大小。上式表明，算符 $\hat{L}_z$ 的本征值谱也是量子化的，$m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l$ 称为磁量子数。算符 $\hat{L}_z$ 的正交归一化的本征函数完备组是

$$\Phi_m(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{im\varphi},\qquad m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l \tag{3.3-55}$$

注意，算符 $\hat{L}_z$ 的本征函数如果要计入变量 θ，对照 $\Phi_m(\varphi)$ 式(3.3-55)与 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 式(3.3-45)可知，角动量的 z 分量算符 $\hat{L}_z$ 的本征值方程又可写为

$$\begin{gathered}\hat{L}_zY_{lm}(\theta,\varphi)=m\hbar Y_{lm}(\theta,\varphi),\\ l=0,1,2,3,\cdots,\\ m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l\end{gathered} \tag{3.3-56}$$

因此，角动量的平方算符 $\hat{L}^2$ 和 z 分量算符 $\hat{L}_z$ 有共同的正交归一化本征函数完备组 $\{Y_{lm}(\theta,\varphi)\}$，$\begin{pmatrix} l=0,1,2,3,\cdots \\ m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l\end{pmatrix}$，为球谐函数组，其正交归一化的表示式为

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}Y_{lm}^*(\theta,\varphi)Y_{l'm'}(\theta,\varphi)\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi=\delta_{ll'}\delta_{mm'} \tag{3.3-57}$$

几个低 l 和 m 值的球谐函数列出如下：

$$
\left.\begin{aligned}
Y_{0,0}&=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\\
Y_{1,1}&=-\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{i\varphi}\\
Y_{1,0}&=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta\\
Y_{1,-1}&=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{-i\varphi}\\
Y_{2,2}&=\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta e^{i2\varphi}\\
Y_{2,1}&=-\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{i\varphi}\\
Y_{2,0}&=\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1)\\
Y_{2,-1}&=\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{-i\varphi}\\
Y_{2,-2}&=\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta e^{-i2\varphi}
\end{aligned}\right\}\qquad(3.3\text{-}58)
$$

（注意：$Y_{l,-m}=(-1)^m Y_{l,m}^*$）

由于角动量的三个直角坐标系分量算符 $\hat{L}_x$、$\hat{L}_y$ 和 $\hat{L}_z$ 在式(3.3-36)中对于 x、y、z 轴顺次置换其表示式是完全对称的，结合下一节的论述，可以确认这三个算符的本征值谱完全相同，都由式(3.3-54)表示。不过，球谐函数 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$式(3.3-45)不是算符 $\hat{L}_x$ 和 $\hat{L}_y$ 的本征函数，这可由直接计算验证。

例 3.3-1 平面转子和空间转子。

一个质点质量为 μ，在 xy 平面上绕固定点（取为坐标原点）O 并与点 O 保持恒定距离 R 运动，这个体系称为平面转子。可以求出平面转子能量本征值谱和本征函数组。平面转子的哈密顿算符

为

$$\hat{H}=\frac{\hat{L}_z^2}{2I}=-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \tag{3.3-59}$$

本征值方程写为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\Phi(\varphi)=E\Phi(\varphi) \tag{3.3-60}$$

求解方程，并要求方程的解在变量 φ 变化的区域 $[0,2\pi]$ 上为单值，以满足波函数的标准条件，得到能量的本征值谱是

$$E_m=\frac{m^2\hbar^2}{2\mu R^2},\qquad m=0,\pm1,\pm2\cdots \tag{3.3-61}$$

能量的正交归一化本征函数完备组是

$$\Phi_m(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{im\varphi},\qquad m=0,\pm1,\pm2\cdots \tag{3.3-62}$$

一个质量为 μ 的质点如果是在三维空间中绕固定点（取为坐标原点）O 并与点 O 保持恒定距离 R 运动，这个体系则称为空间转子。空间转子的哈密顿算符为

$$\hat{H}=\frac{\hat{L}^2}{2I}=-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] \tag{3.3-63}$$

显然，空间转子能量的本征值谱是

$$E_l=\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu R^2},\qquad l=0,1,2,3,\cdots \tag{3.3-64}$$

正交归一化的本征函数完备组就是球谐函数组 $\{Y_{lm}(\theta,\varphi)\}$。可以看出，能量 E_l 有 $2l+1$ 度简并。

3.3-5 宇称算符

宇称是一个没有经典对应的力学量。宇称算符记为 $\hat{P}$，定义为对体系的任一状态波函数作用，将波函数的坐标变量 $\boldsymbol{r}$ 相对于原点作空间反演，即

$$\hat{P}\psi(\boldsymbol{r})=\psi(-\boldsymbol{r}) \tag{3.3-65}$$

直接验证可知它是线性厄密算符。将它再作用于上式两边，注意到$\psi(\boldsymbol{r})$是体系的任一状态波函数，有

$$\hat{P}^2=\hat{1} \tag{3.3-66}$$

式中$\hat{1}$是单位算符。

由此，可以求出宇称算符$\hat{P}$的本征值谱和相应的本征函数组。算符$\hat{P}$的本征值方程为

$$\hat{P}\phi_\lambda(\boldsymbol{r})=\lambda\phi_\lambda(\boldsymbol{r}) \tag{3.3-67}$$

再用算符$\hat{P}$作用于上式两边。利用式(3.3-66)，左边为

$$\hat{P}^2\phi_\lambda(\boldsymbol{r})=\phi_\lambda(\boldsymbol{r})$$

利用方程式(3.3-67)，右边有

$$\hat{P}\lambda\phi_\lambda(\boldsymbol{r})=\lambda\hat{P}\phi_\lambda(\boldsymbol{r})=\lambda^2\phi_\lambda(\boldsymbol{r})$$

左右两边相等，得到

$$\lambda^2=1,\qquad 即\quad \lambda=\pm 1 \tag{3.3-68}$$

这就是宇称算符$\hat{P}$的本征值谱。将本征值λ代回方程式(3.3-67)。相应于本征值$\lambda=+1$，方程可写为

$$\hat{P}\phi_+(\boldsymbol{r})=\phi_+(\boldsymbol{r}) \tag{3.3-69}$$

相应于本征值$\lambda=-1$，方程可写为

$$\hat{P}\phi_-(\boldsymbol{r})=-\phi_-(\boldsymbol{r}) \tag{3.3-70}$$

结合宇称算符$\hat{P}$的定义式(3.3-65)可知，体系的所有对于坐标变量$\boldsymbol{r}$而言为偶函数与奇函数的状态波函数都是宇称算符$\hat{P}$的分别相应于本征值为$+1$与-1的本征函数。

在量子力学中，往往要用宇称这个力学量的取值来表征体系的运动状态，以区分宇称不同的两个运动状态——它们的波函数对于空间反演有不同(偶或奇)的对称性。

例 3.3-2 空间转子定态的宇称。

如上所述，空间转子的定态波函数即能量本征函数是球谐函数$Y_{lm}(\theta,\varphi)$。对其坐标变量相对于原点作空间反演，在球极坐标系中，$\boldsymbol{r}\to-\boldsymbol{r}$，即

$$(r,\theta,\varphi)\longrightarrow(r,\pi-\theta,\pi+\varphi)$$

故按式(3.3-65),有

$$\hat{P}Y_{lm}(\theta,\varphi)=Y_{lm}(\pi-\theta,\pi+\varphi)$$
$$=N_{lm}P_l^m[\cos(\pi-\theta)]e^{im(\pi+\varphi)}$$

由于 $e^{im(\pi+\varphi)}=(-1)^m e^{im\varphi}$,而由式(3.3-46)看出

$$P_l^m[\cos(\pi-\theta)]=(-1)^{l+m}P_l^m(\cos\theta)$$

因此有

$$\hat{P}Y_{lm}(\theta,\varphi)=(-1)^l Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{3.3-71}$$

表明球谐函数 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 有确定的宇称 $(-1)^l$。

§3.4 量子条件

前面已经指出,在量子力学中为了求出微观体系一个力学量的所有可能取值,并且探明其可能取值是否量子化,归结为计算出这个力学量算符的本征值谱。这须求解这个力学量算符的本征值方程,而前提是先要已知这个力学量算符的具体表示式。对于所有有经典对应的力学量,可以用坐标变量 $\boldsymbol{r}$ 即坐标算符 $\hat{\boldsymbol{r}}$ 的本征值作为自变量分别给出表示它们的算符的具体形式。但是不难相信,如果用另外的力学量算符(例如动量算符 $\hat{\boldsymbol{p}}$)的本征值作为自变量,这些有经典对应的力学量各自算符的具体形式与用坐标算符 $\hat{\boldsymbol{r}}$ 的本征值作为自变量的相比较会有不同;何况又如何给出那些没有经典对应的力学量算符的具体表示式?问题的实质是物理上如何确定一个力学量的算符。现在就来叙述量子力学中确定一个力学量算符的物理规则,它是给出一个力学量的可能取值谱(包括取值可能量子化)的物理方案,这称为量子条件。它作为是量子力学的第四条假设。

3.4-1 基本量子条件

量子力学中,表示两个力学量的算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 之间有确定的对易关系

$$[\hat{F},\hat{G}]\equiv\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}=i\hat{K} \tag{3.4-1}$$

式中 $\hat{K}$ 是相应的一个线性厄密算符。

首先来引出粒子的坐标算符的三个直角坐标系分量 $\hat{x}$、$\hat{y}$ 和 $\hat{z}$ 及动量算符的三个直角坐标系分量 $\hat{p}_x$、$\hat{p}_y$ 和 $\hat{p}_z$ 之间的对易关系。经典力学中，两个力学量 F 和 G 的泊松括号定义为

$$\{F,G\}_{经典}=\sum_j\left(\frac{\partial F}{\partial x_j}\frac{\partial G}{\partial p_j}-\frac{\partial F}{\partial p_j}\frac{\partial G}{\partial x_j}\right) \tag{3.4-2}$$

它有如下的代数运算规则：

$$\left.\begin{aligned}
&\{F,G\}=-\{G,F\}\\
&\{\hat{F},\lambda\}=0,\qquad \text{数 }\lambda\in\text{数域 }\Omega\\
&\{F,G_1+G_2\}=\{F,G_1\}+\{F,G_2\}\\
&\{F_1+F_2,G\}=\{F_1,G\}+\{F_2,G\}\\
&\{F,G_1G_2\}=G_1\{F,G_2\}+\{F,G_1\}G_2\\
&\{F_1F_2,G\}=F_1\{F_2,G\}+\{F_1,G\}F_2\\
&\{F,\{G,K\}\}+\{G,\{K,F\}\}+\{K,\{F,G\}\}=0
\end{aligned}\right\} \tag{3.4-3}$$

特别是对于粒子坐标的三个直角坐标系分量 x、y 和 z（记为 x_1、x_2 和 x_3）及动量的三个直角坐标系分量 p_x、p_y 和 p_z（记为 p_1、p_2 和 p_3）来说，有

$$\left.\begin{aligned}
&\{x_k,x_j\}_{经典}=0\\
&\{p_k,p_j\}_{经典}=0\\
&\{x_k,p_j\}_{经典}=\delta_{kj}
\end{aligned}\right\}\qquad (k,j=1,2,3) \tag{3.4-4}$$

对应到量子力学中，类似地定义两个力学量算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 的量子泊松括号 $\{\hat{F},\hat{G}\}_{量子}$。为了使量子泊松括号有与经典泊松括号相同的代数运算规则，将式(3.4-3)与式(3.1-16)对比看出，可以将量子泊松括号写成

$$\{\hat{F},\hat{G}\}_{量子}=\alpha[\hat{F},\hat{G}] \tag{3.4-5}$$

式中 $[\hat{F},\hat{G}]$ 是两个力学量算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 的对易子，α 是比例系数。$\{\hat{F},\hat{G}\}_{量子}$ 作为力学量算符要求有线性厄密性，则比例系数 α 必须取纯虚数。又与经典力学作对应。在经典力学中，有

$$\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial F}{\partial t}+\sum_j\left(\frac{\partial F}{\partial x_j}\frac{\mathrm{d}x_j}{\mathrm{d}t}+\frac{\partial F}{\partial p_j}\frac{\mathrm{d}p_j}{\mathrm{d}t}\right)$$
$$=\frac{\partial F}{\partial t}+\sum_j\left(\frac{\partial F}{\partial x_j}\frac{\partial H}{\partial p_j}-\frac{\partial F}{\partial p_j}\frac{\partial H}{\partial x_j}\right)$$
$$=\frac{\partial F}{\partial t}+\{F,H\}_{经典} \tag{3.4-6}$$

式中 F 是经典体系的一个力学量，H 是这个体系的哈密顿函数，推演过程中用到哈密顿正则方程。在量子力学中，类似地有

$$\frac{\mathrm{d}\,\overline{F}(t)}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\hat{F}\Psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau$$
$$=\int\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\left(\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}+\frac{1}{i\hbar}[\hat{F},\hat{H}]\right)\Psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau \tag{3.4-7}$$

式中 $\hat{F}$ 是微观体系的一个力学量算符，$\hat{H}$ 是这个体系的哈密顿算符，推演过程中用到体系在任一运动状态下一个力学量的期望值的表示式(3.2-8)和薛定谔方程式(2.3-11)，具体的推演过程见§3.6。对比式(3.4-6)和式(3.4-7)，假设式(3.4-5)中的比例系数 $\alpha=\frac{1}{i\hbar}$，两个力学量算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 的量子泊松括号为

$$\{\hat{F},\hat{G}\}_{量子}=\frac{1}{i\hbar}[\hat{F},\hat{G}] \tag{3.4-8}$$

再进一步与经典力学作对应。假设在量子力学中，对于粒子坐标算符的三个直角坐标系分量 $\hat{x}$、$\hat{y}$ 和 $\hat{z}$(记为 $\hat{x}_1$、$\hat{x}_2$ 和 $\hat{x}_3$)及动量算符的三个直角坐标系分量 $\hat{p}_x$、$\hat{p}_y$ 和 $\hat{p}_z$(记为 $\hat{p}_1$、$\hat{p}_2$ 和 $\hat{p}_3$)来说，量子泊松括号的结果与经典力学中相应的泊松括号的结果式(3.4-4)相同，即

$$\left.\begin{aligned}&\{\hat{x}_k,\hat{x}_j\}_{量子}=0\\&\{\hat{p}_k,\hat{p}_j\}_{量子}=0\\&\{\hat{x}_k,\hat{p}_j\}_{量子}=\delta_{ij}\end{aligned}\right\}\quad(k,j=1,2,3) \tag{3.4-9}$$

注意到式(3.4-8)，于是得到

$$\left.\begin{aligned}&[\hat{x}_k,\hat{x}_j]=0\\&[\hat{p}_k,\hat{p}_j]=0\\&[\hat{x}_k,\hat{p}_j]=i\hbar\delta_{kj}\end{aligned}\right\}\quad(k,j=1,2,3)\tag{3.4-10}$$

这就是粒子的坐标算符 $\hat{x}_1$、$\hat{x}_2$ 和 $\hat{x}_3$ 及动量算符 $\hat{p}_1$、$\hat{p}_2$ 和 $\hat{p}_3$ 之间的对易关系，称为基本量子条件。

基本量子条件是确定粒子坐标算符和动量算符的出发点，由它可以给出粒子的坐标算符和动量算符以坐标算符的本征值为自变量的具体表示式(3.3-2)和式(3.3-12)，也可以给出坐标和动量算符以别的力学量算符(例如动量算符等)的本征值为自变量的具体表示式。详细的讨论见第五章。容易直接验证，由式(3.3-2)所示的坐标算符及式(3.3-12)所示的动量算符满足基本量子条件式(3.4-10)。

3.4-2 两个有经典对应的力学量算符之间的对易关系

设经典力学中有力学量 F 和 G：

$$\begin{aligned}&F=F(x_1,x_2,x_3;p_1,p_2,p_3;t)\\&G=G(x_1,x_2,x_3;p_1,p_2,p_3;t)\end{aligned}\tag{3.4-11}$$

在量子力学中，按式(3.2-6)，这两个力学量的算符为

$$\hat{F}=F(\hat{x}_1,\hat{x}_2,\hat{x}_3;\hat{p}_1,\hat{p}_2,\hat{p}_3;t)\tag{3.4-12}$$

$$\hat{G}=G(\hat{x}_1,\hat{x}_2,\hat{x}_3;\hat{p}_1,\hat{p}_2,\hat{p}_3;t)\tag{3.4-13}$$

其函数关系同于式(3.4-11)，而坐标算符 $\hat{x}_1$、$\hat{x}_2$ 和 $\hat{x}_3$ 及动量算符 $\hat{p}_1$、$\hat{p}_2$ 和 $\hat{p}_3$ 之间遵从基本量子条件式(3.4-10)。在这两个算符的对易子 $[\hat{F},\hat{G}]$ 中，设可以将算符 $\hat{F}$ 式(3.4-12)和 $\hat{G}$ 式(3.4-13)对 $\hat{x}_1$、$\hat{x}_2$、$\hat{x}_3$ 和 $\hat{p}_1$、$\hat{p}_2$、$\hat{p}_3$ 作幂级数展开，再利用算符对易子的代数运算规则式(3.1-16)及基本量子条件式(3.4-10)，就可以得到形式为式(3.4-1)的结果，它就是两个有经典对应的力学量算符之间的对易关系。

例 3.4-1 角动量的三个直角坐标系分量算符 $\hat{L}_x$、$\hat{L}_y$ 和 $\hat{L}_z$ 之间的对易关系。

由式(3. 3-36),应用基本量子条件,有

$$\begin{aligned}
[\hat{L}_x,\hat{L}_y]&=[\hat{y}\hat{p}_z-\hat{z}\hat{p}_y,\hat{z}\hat{p}_x-\hat{x}\hat{p}_z]\\
&=[\hat{y}\hat{p}_z,\hat{z}\hat{p}_x]-[\hat{y}\hat{p}_z,\hat{x}\hat{p}_z]-[\hat{z}\hat{p}_y,\hat{z}\hat{p}_x]+[\hat{z}\hat{p}_y,\hat{x}\hat{p}_z]\\
&=\hat{y}\hat{z}[\hat{p}_z,\hat{p}_x]+\hat{y}[\hat{p}_z,\hat{z}]\hat{p}_x+\hat{z}[\hat{y},\hat{p}_x]\hat{p}_z+[\hat{y},\hat{z}]\hat{p}_x\hat{p}_z\\
&\quad-\hat{y}\hat{x}[\hat{p}_z,\hat{p}_z]-\hat{y}[\hat{p}_z,\hat{x}]\hat{p}_z-\hat{x}[\hat{y},\hat{p}_z]\hat{p}_z-[\hat{y},\hat{x}]\hat{p}_z\hat{p}_z\\
&\quad-\hat{z}\hat{z}[\hat{p}_y,\hat{p}_x]-\hat{z}[\hat{p}_y,\hat{z}]\hat{p}_x-\hat{z}[\hat{z},\hat{p}_x]\hat{p}_y-[\hat{z},\hat{z}]\hat{p}_x\hat{p}_y\\
&\quad+\hat{z}\hat{x}[\hat{p}_y,\hat{p}_z]+\hat{z}[\hat{p}_y,\hat{x}]\hat{p}_z+\hat{x}[\hat{z},\hat{p}_z]\hat{p}_y+[\hat{z},\hat{x}]\hat{p}_z\hat{p}_y\\
&=-i\hbar\hat{y}\hat{p}_x+i\hbar\hat{x}\hat{p}_y=i\hbar\hat{L}_z
\end{aligned}\tag{3.4-14}$$

同理得

$$[\hat{L}_y,\hat{L}_z]=i\hbar\hat{L}_x\tag{3.4-15}$$

$$[\hat{L}_z,\hat{L}_x]=i\hbar\hat{L}_y\tag{3.4-16}$$

以上三式合起来称为角动量的量子条件,由它确定角动量算符 $\hat{\boldsymbol{L}}=\{\hat{L}_x,\hat{L}_y,\hat{L}_z\}$ 的具体表示式。不难验证,角动量算符以坐标算符的本征值为自变量的具体表示式(3. 3-36)满足角动量的量子条件式(3. 4-14)、(3. 4-15)和式(3. 4-16)。这三个对易关系合起来记为

$$\hat{\boldsymbol{L}}\times\hat{\boldsymbol{L}}=i\hbar\hat{\boldsymbol{L}}\tag{3.4-17}$$

另外,由这三个对易关系还可以直接推得

$$[\hat{L}_x,\hat{\boldsymbol{L}}^2]=[\hat{L}_x,\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2+\hat{L}_z^2]=0\tag{3.4-18}$$

和

$$[\hat{L}_y,\hat{\boldsymbol{L}}^2]=0\tag{3.4-19}$$

$$[\hat{L}_z,\hat{\boldsymbol{L}}^2]=0\tag{3.4-20}$$

关于没有经典对应的力学量算符之间对易关系的引出,以后将各个分别讨论。

3. 4-3 应用量子条件确定力学量算符的本征值谱

由量子条件确定一个力学量,应当可以给出这个力学量的所有可能取值,即这个力学量算符的本征值谱(自然,最终也应当可以给出这个力学量算符以某个力学量的本征值为自变量的具体表示式,至少在自身表象,详见第五章)。下面列举几个应用基本量子

条件求出有经典对应的力学量算符本征值谱的实例。

例 3.4-2 坐标算符的本征值谱（讨论粒子在一维空间中运动的情况）。

粒子的坐标算符 $\hat{x}$ 的本征值方程写为

$$\hat{x}\phi_{x_0}=x_0\phi_{x_0} \tag{3.4-21}$$

方程中 x_0 为本征值，ϕ_{x_0} 为相应于本征值 x_0 的本征矢量。现在引入一个线性么正算符 $\hat{U}_1(\hat{p},\xi)$

$$\hat{U}_1(\hat{p},\xi)=\mathrm{e}^{-i\xi\hat{p}/\hbar} \tag{3.4-22}$$

为动量算符 $\hat{p}$ 的指数函数，式中 ξ 是在区域 $(-\infty,\infty)$ 内连续可变的实参量。一个算符 $\hat{A}$ 的指数函数 $\mathrm{e}^{\lambda\hat{A}}$（其中 λ 为数）定义为

$$\mathrm{e}^{\lambda\hat{A}}\equiv\hat{1}+\lambda\hat{A}+\frac{\lambda^2}{2\,!}\hat{A}^2+\cdots+\frac{\lambda^n}{n\,!}\hat{A}^n+\cdots$$

$$\underset{\text{记为}}{=}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\lambda^n}{n\,!}\hat{A}^n \tag{3.4-23}$$

式中 $\hat{1}$ 是单位算符。下面应用基本量子条件式(3.4-10)及算符对易子的代数运算规则式(3.1-16)来计算坐标算符 $\hat{x}$ 和算符 $\hat{U}_1(\hat{p},\xi)$ 式(3.4-22)的对易子。将式(3.1-16)中的第五式

$$[\hat{A},\hat{B}\hat{C}]=\hat{B}[\hat{A},\hat{C}]+[\hat{A},\hat{B}]\hat{C}$$

重复用之，有

$$[\hat{A},\hat{B}^n]=\sum_{k=0}^{n-1}\hat{B}^k[\hat{A},\hat{B}]\hat{B}^{n-k-1} \tag{3.4-24}$$

对于坐标算符 $\hat{x}$ 和动量算符 $\hat{p}$ 的 n 次幂，有

$$[\hat{x},\hat{p}^n]=\sum_{k=0}^{n-1}\hat{p}^k[\hat{x},\hat{p}]\hat{p}^{n-k-1}$$

$$=i\hbar n\hat{p}^{n-1}\underset{\text{记为}}{=}i\hbar\frac{\partial}{\partial\hat{p}}\hat{p}^n \tag{3.4-25}$$

于是得

$$[\hat{x},\hat{U}_1(\hat{p},\xi)]=i\hbar\frac{\partial}{\partial\hat{p}}\mathrm{e}^{-i\xi\hat{p}/\hbar}=\xi\hat{U}_1(\hat{p},\xi) \tag{3.4-26}$$

式中已经应用了基本量子条件。将上式写成

$$\hat{x}\hat{U}_1(\hat{p},\xi)=\hat{U}_1(\hat{p},\xi)(\hat{x}+\xi) \tag{3.4-27}$$

作用到算符 $\hat{x}$ 的本征矢量 ϕ_{x_0} 上，有

$$\hat{x}[\hat{U}_1(\hat{p},\xi)\phi_{x_0}]=\hat{U}_1(\hat{p},\xi)(\hat{x}+\xi)\phi_{x_0}$$

$$=(x_0+\xi)[\hat{U}_1(\hat{p},\xi)\phi_{x_0}] \tag{3.4-28}$$

这就是坐标算符 $\hat{x}$ 的本征值方程。本征矢量为

$$\hat{U}_1(\hat{p},\xi)\phi_{x_0}=e^{-i\xi\hat{p}/\hbar}\phi_{x_0},\qquad -\infty<\xi<\infty \tag{3.4-29}$$

相应的本征值是

$$x_0+\xi,\qquad -\infty<\xi<\infty \tag{3.4-30}$$

由此可知，坐标算符 $\hat{x}$ 的本征值可取区域$(-\infty,\infty)$内的所有实数。

例 3.4-3 动量算符的本征值谱(讨论粒子在一维空间中运动的情况)。

动量算符 $\hat{p}$ 的本征值方程写为

$$\hat{p}\phi_{p_0}=p_0\phi_{p_0} \tag{3.4-31}$$

引入线性么正算符 $\hat{U}_2(\hat{x},\eta)$

$$\hat{U}_2(\hat{x},\eta)=e^{i\eta\hat{x}/\hbar} \tag{3.4-32}$$

为坐标算符 $\hat{x}$ 的指数函数，式中 η 是在区域$(-\infty,\infty)$内连续可变的实参量。利用式(3.4-24)，有

$$[\hat{p},\hat{x}^n]=\sum_{k=0}^{n-1}\hat{x}^k[\hat{p},\hat{x}]\hat{x}^{n-k-1}$$

$$=-i\hbar n\hat{x}^{n-1}\underset{\text{记为}}{=}-i\hbar\frac{\partial}{\partial\hat{x}}\hat{x}^n \tag{3.4-33}$$

于是得

$$[\hat{p},\hat{U}_2(\hat{x},\eta)]=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\hat{x}}e^{i\eta\hat{x}/\hbar}=\eta\hat{U}_2(\hat{x},\eta) \tag{3.4-34}$$

式中已经应用了基本量子条件。将上式写成

$$\hat{p}\hat{U}_2(\hat{x},\eta)=\hat{U}_2(\hat{x},\eta)(\hat{p}+\eta) \tag{3.4-35}$$

作用到算符 $\hat{p}$ 的本征矢量 ϕ_{p_0} 上，有

$$\hat{p}[\hat{U}_2(\hat{x},\eta)\phi_{p_0}]=(p_0+\eta)[\hat{U}_2(\hat{x},\eta)\phi_{p_0}] \tag{3.4-36}$$

可见

$$\hat{U}_2(\hat{x},\eta)\phi_{p_0}=e^{i\eta\hat{x}/\hbar}\phi_{p_0},\qquad -\infty<\eta<\infty \tag{3.4-37}$$

也是动量算符 $\hat{p}$ 的本征矢量，它相应的本征值为

$$p_0+\eta,\qquad -\infty<\eta<\infty \tag{3.4-38}$$

故动量算符 $\hat{p}$ 的本征值可取区域$(-\infty,\infty)$内的所有实数。

例 3.4-4 角动量的平方算符 $\hat{L}^2$ 及角动量的三个直角坐标系分量算符 $\hat{L}_x$、$\hat{L}_y$ 和 $\hat{L}_z$ 的本征值谱。

首先求角动量的平方算符 $\hat{L}^2$ 和 z 分量算符 $\hat{L}_z$ 的本征值谱。由式(3.4-20)示出，这两个算符对易。本章的下一节中将给出下述结论的证明：两个对易的力学量算符有共同的本征矢量完备组，这里先应用这个结论。记算符 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 共同的正交归一化的本征矢量完备组为$\{\phi_{\lambda,\mu}\}$，其中 λ 是算符 $\hat{L}^2$ 的本征值，μ 是算符 $\hat{L}_z$ 的本征值。再改记 $\lambda=l(l+1)\hbar^2$ 和 $\mu=m\hbar$，即用角量子数 l 表征值 λ，用磁量子数 m 表征本征值 μ。于是有

$$\hat{L}^2\phi_{lm}=\lambda\phi_{lm},\qquad 记\ \lambda=l(l+1)\hbar^2 \tag{3.4-39}$$

和

$$\hat{L}_z\phi_{lm}=\mu\phi_{lm},\qquad 记\ \mu=m\hbar \tag{3.4-40}$$

方程中 l 和 m 待定。

第一步，可以取 $l\geqslant0$。由于 $\hat{L}_x$、$\hat{L}_y$ 和 $\hat{L}_z$ 都是线性厄密算符，由方程式(3.4-39)，求内积$(\phi_{lm},\hat{L}^2\phi_{lm})$，有

$$\begin{aligned}\lambda &=\int\phi_{lm}^*\hat{L}^2\phi_{lm}\mathrm{d}\Omega=\int\phi_{lm}^*(\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2+\hat{L}_z^2)\phi_{lm}\mathrm{d}\Omega\\ &=\int(|\hat{L}_x\phi_{lm}|^2+|\hat{L}_y\phi_{lm}|^2+|\hat{L}_z\phi_{lm}|^2)\mathrm{d}\Omega\\ &\geqslant0\end{aligned} \tag{3.4-41}$$

再记 $\lambda=l(l+1)\hbar^2$，故可用实数 $l\geqslant0$ 来标记实数 $\lambda\geqslant0$，两者是一一对应的。

第二步，可以证明 $-l\leqslant m\leqslant l$。引入两个算符：

$$\hat{L}_+=\hat{L}_x+i\hat{L}_y \tag{3.4-42}$$

$$\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y \tag{3.4-43}$$

由于有

$$\hat{L}_+^+ = \hat{L}_-, \qquad \hat{L}_-^+ = \hat{L}_+ \tag{3.4-44}$$

故 $\hat{L}_+$ 和 $\hat{L}_-$ 都不是厄密算符，不能表示力学量。它们也都不是么正算符。将它们相乘，有算符关系式

$$\begin{aligned}\hat{L}_-\hat{L}_+ &= (\hat{L}_x - i\hat{L}_y)(\hat{L}_x + i\hat{L}_y)\\ &= \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + i(\hat{L}_x\hat{L}_y - \hat{L}_y\hat{L}_x)\\ &= \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar\hat{L}_z\end{aligned} \tag{3.4-45}$$

和

$$\hat{L}_+\hat{L}_- = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar\hat{L}_z \tag{3.4-46}$$

其中应用了角动量的量子条件式(3.4-14)。计算内积 $(\phi_{lm}, \hat{L}_-\hat{L}_+\phi_{lm})$。一方面利用式(3.4-45)和方程式(3.4-39)、式(3.4-40)，有

$$\begin{aligned}\int\phi_{lm}^*(\hat{L}_-\hat{L}_+)\phi_{lm}\mathrm{d}\Omega &= \int\phi_{lm}^*(\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar\hat{L}_z)\phi_{lm}\mathrm{d}\Omega\\ &= [l(l+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 - m\hbar^2]\int\phi_{lm}^*\phi_{lm}\mathrm{d}\Omega\\ &= (l-m)(l+m+1)\hbar^2\end{aligned} \tag{3.4-47}$$

另一方面利用 $\hat{L}_x$ 和 $\hat{L}_y$ 是线性厄密算符，有

$$\begin{aligned}\int\phi_{lm}^*(\hat{L}_-\hat{L}_+)\phi_{lm}\mathrm{d}\Omega &= \int\phi_{lm}^*(\hat{L}_x - i\hat{L}_y)(\hat{L}_+\phi_{lm})\mathrm{d}\Omega\\ &= \int(\hat{L}_+\phi_{lm})(\hat{L}_x\phi_{lm})^*\mathrm{d}\Omega - i\int(\hat{L}_+\phi_{lm})(\hat{L}_y\phi_{lm})^*\mathrm{d}\Omega\\ &= \int(\hat{L}_+\phi_{lm})(\hat{L}_+\phi_{lm})^*\mathrm{d}\Omega \geqslant 0\end{aligned} \tag{3.4-48}$$

综合这两方面得

$$(l-m)(l+m+1) \geqslant 0 \tag{3.4-49}$$

又计算内积 $(\phi_{lm}, \hat{L}_+\hat{L}_-\phi_{lm})$。类似地推演，有

$$\begin{aligned}\int\phi_{lm}^*(\hat{L}_+\hat{L}_-)\phi_{lm}\mathrm{d}\Omega &= (l+m)(l-m+1)\hbar^2\\ &= \int(\hat{L}_-\phi_{lm})(\hat{L}_-\phi_{lm})^*\mathrm{d}\Omega \geqslant 0\end{aligned} \tag{3.4-50}$$

于是得

$$(l+m)(l-m+1)\geqslant 0 \tag{3.4-51}$$

式(3.4-49)和式(3.4-51)同时成立，要求 m 满足条件

$$-l\leqslant m\leqslant l \tag{3.4-52}$$

第三步，求出算符 $\hat{L}_+$ 和 $\hat{L}_-$ 对算符 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 共同的本征矢量 ϕ_{lm} 作用的结果。应用角动量的量子条件有式(3.4-18)和式(3.4-19)，得

$$[\hat{L}_+,\hat{L}^2]=0,\qquad [\hat{L}_-,\hat{L}^2]=0 \tag{3.4-53}$$

又应用角动量的量子条件式(3.4-15)和式(3.4-16)，有

$$\begin{aligned}\hat{L}_z\hat{L}_\pm &= \hat{L}_z(\hat{L}_x\pm i\hat{L}_y)=\hat{L}_z\hat{L}_x\pm i\hat{L}_z\hat{L}_y\\ &=(\hat{L}_x\hat{L}_z+i\hbar\hat{L}_y)\pm i(\hat{L}_y\hat{L}_z-i\hbar\hat{L}_x)\end{aligned}$$

于是得

$$\hat{L}_z\hat{L}_\pm=\hat{L}_\pm\hat{L}_z\pm\hbar\hat{L}_\pm \tag{3.4-54}$$

因此将算符 $\hat{L}_\pm$ 作用于方程式(3.4-39)和方程式(3.4-40)的两边，可以得到

$$\hat{L}^2(\hat{L}_\pm\phi_{lm})=l(l+1)\hbar^2(\hat{L}_\pm\phi_{lm}) \tag{3.4-55}$$

和

$$\hat{L}_z(\hat{L}_\pm\phi_{lm})=(m\pm 1)\hbar(\hat{L}_\pm\phi_{lm}) \tag{3.4-56}$$

表明 $\hat{L}_+\phi_{lm}$ 和 $\hat{L}_-\phi_{lm}$ 也都是算符 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 共同的本征矢量，相应于 $\hat{L}^2$ 的本征值都是 $l(l+1)\hbar^2$，相应于 $\hat{L}_z$ 的本征值分别是 $(m+1)\hbar$ 和 $(m-1)\hbar$，即有

$$\hat{L}_\pm\phi_{lm}=C_{lm}^{(\pm)}\phi_{l,m\pm 1} \tag{3.4-57}$$

代入式(3.4-47)、(3.4-48)和式(3.4-50)，并约定取 $C_{lm}^{(\pm)}$ 为正实数，得

$$C_{lm}^{(\pm)}=[(l\mp m)(l\pm m+1)]^{1/2}\hbar \tag{3.4-58}$$

代回式(3.4-57)，就得到

$$\hat{L}_\pm\phi_{lm}=[(l\mp m)(l\pm m+1)]^{1/2}\hbar\phi_{l,m\pm 1} \tag{3.4-59}$$

第四步，可以证明 m 在区间 $[-l,l]$ 上不允许连续取值。在小区间 $l-1<m\leqslant l$，由式(3.4-52)和式(3.4-57)可知，矢量

$$\hat{L}_+\phi_{lm}=\text{常量}\cdot\phi_{l,m+1}=0$$

因为这里 $m'=m+1>l$。于是矢量 $\hat{L}_+\phi_{lm}$的模方等于零。再由式(3.4-47)和式(3.4-48)，有 $\hat{L}_+\phi_{lm}$的模方

$$(\hat{L}_+\phi_{lm},\hat{L}_+\phi_{lm})=\int(\hat{L}_+\phi_{lm})^*(\hat{L}_+\phi_{lm})\mathrm{d}\Omega$$

$$=(l-m)(l+m+1)\hbar^2=0$$

可见在小区间 $l-1<m\leqslant l$，m 只能取 l 这一个值。同理可以证明，在小区间 $-l\leqslant m<-l+1$，m 只能取 $-l$ 这一个值。在区间 $-l\leqslant m\leqslant l$，m 并不能任意取值。

第五步，确定 l 和 m 的可能取值。由式(3.4-55)和式(3.4-56)，既然 $\hat{L}_+\phi_{lm}$和 $\hat{L}_-\phi_{lm}$也是算符 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 共同的本征矢量，则 $\hat{L}_+^p\phi_{lm}=\text{常量}\cdot\phi_{l,m+p}$和 $\hat{L}_-^q\phi_{lm}=\text{常量}\cdot\phi_{l,m-q}$也都是算符 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 共同的本征矢量，其中 p 和 q 都取零和正整数。但是按要求 $-l\leqslant m\leqslant l$，必须有 $p\leqslant p_0$ 和 $q\leqslant q_0$ 成立，其中 p_0 和 q_0 都取零和正整数，并且满足等式

$$m+p_0=l,\qquad m-q_0=-l \tag{3.4-60}$$

这两式相减，有

$$2l=p_0+q_0$$

为零、正整数。因此得到角量子数

$$l=\frac{p_0+q_0}{2},\qquad \text{可取零、正整数和半正整数} \tag{3.4-61}$$

由于角动量算符 $\hat{L}$ 表示的是一个有经典对应的力学量，对应于经典力学中，一个质点在三维位矢空间中作轨道运动的角动量，因此这个角动量算符 $\hat{L}$ 通常称为“轨道”角动量算符，表征微观粒子在三维位矢空间中的运动。运动状态矢量所在的黑伯特空间(是张量空间)的性质进一步限制“轨道”角量子数 l 不能取半正整数，故“轨道”角动量的角量子数的允许取值为

$$l=0,1,2,3\cdots \tag{3.4-62}$$

“轨道”角动量的平方算符 $\hat{L}^2$ 的本征值谱是

$$\lambda_l=l(l+1)\hbar^2,\qquad l=0,1,2,3\cdots \tag{3.4-63}$$

再对于角量子数 l 的每一个值，由式(3.4-60)和式(3.4-52)有

$$m=l-p_0=q_0-l, \qquad p_0 \text{ 和 } q_0 \text{ 取零和正整数}$$

$$-l\leqslant m\leqslant l$$

可知磁量子数的允许取值为

$$m=l,l-1,\cdots,-l+1,-l \tag{3.4-64}$$

可能取的最大值为 l，依次减 1，一直取到最小值为 $-l$，共取 $2l+1$ 个值。"轨道"角动量的 z 分量算符 $\hat{L}_z$ 的本征值谱则是

$$\mu_m=m\hbar, \qquad m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l \tag{3.4-65}$$

由于角动量的 x 分量算符 $\hat{L}_x$、y 分量算符 $\hat{L}_y$ 和 z 分量算符 $\hat{L}_z$ 在量子条件式(3.4-14)～(3.4-16)中对于 x、y、z 轴顺次置换来说地位完全对称，这三个算符有相同的本征值谱。

例 3.4-5 一维谐振子的能谱。

一维谐振子的哈密顿算符为

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}\hat{p}^2+\frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 \tag{3.4-66}$$

应用基本量子条件可以求出这个体系的哈密顿算符 $\hat{H}$ 的本征值谱。引入算符 $\hat{a}$ 和 $\hat{a}^+$，令

$$\hat{x}=\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2}(\hat{a}+\hat{a}^+) \tag{3.4-67}$$

$$\hat{p}=-i\left(\frac{m\hbar\omega}{2}\right)^{1/2}(\hat{a}-\hat{a}^+) \tag{3.4-68}$$

再记

$$\hat{N}=\hat{a}^+\hat{a} \tag{3.4-69}$$

代入基本量子条件式(3.4-10) $\hat{x}\hat{p}-\hat{p}\hat{x}=i\hbar$，有

$$\hat{a}\hat{a}^+-\hat{a}^+\hat{a}=1 \tag{3.4-70}$$

体系的哈密顿算符 $\hat{H}$ 式(3.4-66)则可写为

$$\hat{H}=\hbar\omega\left(\hat{a}^+\hat{a}+\frac{1}{2}\right)=\hbar\omega\left(\hat{N}+\frac{1}{2}\right) \tag{3.4-71}$$

问题化为应用量子条件式(3.4-70)求出算符 $\hat{N}$ 式(3.4-69)的本征值谱。由体系的哈密顿算符 $\hat{H}$ 的线性厄密性，直接看出算符 $\hat{N}$

是线性厄密算符。

算符 $\hat{N}$ 的本征值方程为

$$\hat{N}\phi_n = n\phi_n \tag{3.4-72}$$

方程中，设本征矢量集合$\{\phi_n\}$是正交归一化的完备组，本征值集合$\{n\}$待求。

第一步，可以证明本征值$n\geqslant 0$。计算内积$(\phi_n, \hat{a}^+\hat{a}\phi_n)$。一方面利用式(3.4-69)和方程式(3.4-72)，有

$$\int \phi_n^* \hat{a}^+\hat{a}\phi_n \mathrm{d}\tau = \int \phi_n^* \hat{N}\phi_n \mathrm{d}\tau = n \tag{3.4-73}$$

另一方面，利用式(3.4-67)和式(3.4-68)并且注意到算符 $\hat{x}$ 和 $\hat{p}$ 是线性厄密算符，有

$$\begin{aligned}
\int \phi_n^* \hat{a}^+\hat{a}\phi_n \mathrm{d}\tau &= \int \phi_n^* \left[\left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{1/2}\hat{x} - i\left(\frac{1}{2m\hbar\omega}\right)^{1/2}\hat{p}\right](\hat{a}\phi_n)\mathrm{d}\tau \\
&= \left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{1/2}\int (\hat{a}\phi_n)(\hat{x}\phi_n)^* \mathrm{d}\tau - i\left(\frac{1}{2m\hbar\omega}\right)^{1/2}\int (\hat{a}\phi_n)(\hat{p}\phi_n)^* \mathrm{d}\tau \\
&= \int (\hat{a}\phi_n)(\hat{a}\phi_n)^* \mathrm{d}\tau \geqslant 0
\end{aligned} \tag{3.4-74}$$

综合这两方面得

$$n \geqslant 0 \tag{3.4-75}$$

如果计算内积$(\phi_n, \hat{a}\hat{a}^+\phi_n)$，则应用量子条件式(3.4-70)并通过类似的推演，可得

$$\int \phi_n^* \hat{a}\hat{a}^+\phi_n \mathrm{d}\tau = \int (\hat{a}^+\phi_n)(\hat{a}^+\phi_n)^* \mathrm{d}\tau = n+1 \tag{3.4-76}$$

第二步，求出算符 $\hat{a}^+$和 $\hat{a}$ 对算符 $\hat{N}$ 的本征矢量 ϕ_n 作用的结果。应用量子条件式(3.4-70)有

$$\begin{aligned}
\hat{N}\hat{a}^+ &= (\hat{a}^+\hat{a})\hat{a}^+ = \hat{a}^+(\hat{a}^+\hat{a}+1) \\
&= \hat{a}^+(\hat{N}+1)
\end{aligned} \tag{3.4-77}$$

$$\begin{aligned}
\hat{N}\hat{a} &= (\hat{a}^+\hat{a})\hat{a} = (\hat{a}\hat{a}^+ - 1)\hat{a} \\
&= \hat{a}(\hat{N}-1)
\end{aligned} \tag{3.4-78}$$

因此，将 $\hat{N}\hat{a}^+$和 $\hat{N}\hat{a}$ 作用在算符 $\hat{N}$ 的本征矢量 ϕ_n上，得

$$\hat{N}\hat{a}^+\phi_n = \hat{a}^+(\hat{N}+1)\phi_n = (n+1)\hat{a}^+\phi_n \tag{3.4-79}$$

和

$$\hat{N}\hat{a}\phi_n=\hat{a}(\hat{N}-1)\phi_n=(n-1)\hat{a}\phi_n \tag{3.4-80}$$

可以看出，$\hat{a}^+\phi_n$ 和 $\hat{a}\phi_n$ 也是算符 $\hat{N}$ 的本征矢量，相应的本征值分别是 $n+1$ 和 $n-1$，即有

$$\hat{a}^+\phi_n=C_n^{(+)}\phi_{n+1} \tag{3.4-81}$$

和

$$\hat{a}\phi_n=C_n^{(-)}\phi_{n-1} \tag{3.4-82}$$

代入式(3.4-76)和式(3.4-73)、(3.4-74)，并约定取 $C_n^{(\pm)}$ 为正实数，得

$$C_n^{(+)}=\sqrt{n+1},\qquad C_n^{(-)}=\sqrt{n} \tag{3.4-83}$$

代回式(3.4-81)和式(3.4-82)，就得到

$$\hat{a}^+\phi_n=\sqrt{n+1}\phi_{n+1} \tag{3.4-84}$$

和

$$\hat{a}\phi_n=\sqrt{n}\,\phi_{n-1} \tag{3.4-85}$$

第三步，确定本征值 n 的允许取值。本征值 n 在区域$[0,\infty]$并不能任意取值。在小区间 $0\leqslant n<1$，由式(3.4-85)可知，矢量

$$\hat{a}\phi_n=\text{常数}\cdot\phi_{n-1}=0$$

因为这里 $n'=n-1<0$，于是有

$$\hat{a}^+(\hat{a}\phi_n)=\hat{N}\phi_n=0$$

表明在小区间 $0\leqslant n<1$，本征矢量 ϕ_n 相应的本征值 n 只能等于零。

再由式(3.4-84)可知，$(\hat{a}^+)^m\phi_n$（m 取零和正整数）也都是算符 $\hat{N}$ 的本征矢量，相应的本征值为 $n+m$。因此，算符 $\hat{N}$ 的全部本征值为

$$n=0,1,2,3,\cdots \tag{3.4-86}$$

而一维谐振子的哈密顿算符 $\hat{H}$ 式(3.4-71)的本征值谱则为

$$E_n=(n+1/2)\hbar\omega,n=0,1,2,\cdots \tag{3.4-87}$$

3.4-4 量子力学的第四条假设

表示微观体系力学量的算符之间有确定的对易关系，由此给

出量子条件；粒子坐标算符的三个直角坐标系分量 $\hat{x}_1$、$\hat{x}_2$ 和 $\hat{x}_3$ 及动量算符的三个直角坐标系分量 $\hat{p}_1$、$\hat{p}_2$ 和 $\hat{p}_3$ 之间假设有对易关系 $[\hat{x}_k,\hat{x}_j]=0$、$[\hat{p}_k,\hat{p}_j]=0$ 和 $[\hat{x}_k,\hat{p}_j]=i\hbar\delta_{kj}(k,j=1,2,3)$，称为基本量子条件。力学量算符由相应的量子条件确定。这就是量子力学的第四条假设。

§3.5 两个力学量同时有确定值的条件

两个力学量同时有确定值，是指这两个力学量的算符有共同的本征函数完备组；体系在它们任一共同的本征函数描述的状态下，这两个力学量同时都有确定值，分别为这两个力学量算符相应于这个共同本征函数的各自的本征值。

3.5-1 两个力学量算符对易是它们有共同的本征函数完备组的充分和必要条件

下面证明这个命题。假设两个力学量算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 有共同的本征函数完备组。不失一般性，设算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 的本征值谱均完全分立，记它们共同的本征函数完备组为 $\{\phi_n\}$，有

$$\hat{F}\phi_n=f_n\phi_n$$

和

$$\hat{G}\phi_n=g_n\phi_n,\qquad n=1,2,3,\cdots$$

则

$$[\hat{F},\hat{G}]\phi_n=(\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F})\phi_n=(g_nf_n-f_ng_n)\phi_n=0,$$

$$n=1,2,3,\cdots$$

再取体系任一状态的波函数 Ψ，将它按算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 共同的本征函数完备组展开

$$\Psi=\sum_n C_n\phi_n$$

则有

$$[\hat{F},\hat{G}]\Psi=\sum_n C_n[\hat{F},\hat{G}]\phi_n=0$$

于是得到这两个力学量算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 对易，即

$$[\hat{F},\hat{G}]=0$$

反之，假设两个力学量算符对易：$[\hat{F},\hat{G}]=0$。记算符 $\hat{F}$ 的本征函数完备组为$\{\phi_n\}$，有

$$\hat{F}\phi_n=f_n\phi_n,\qquad n=1,2,3,\cdots$$

考察算符 $\hat{F}$ 的每一个本征值相应的本征函数。分两种情况讨论。

一种情况是：算符 $\hat{F}$ 的本征值 f_n 没有简并，相应只有一个本征函数 ϕ_n。将两个算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 的乘积作用于这个本征函数 ϕ_n 上，有

$$\hat{F}\hat{G}\phi_n=\hat{G}\hat{F}\phi_n=f_n\hat{G}\phi_n$$

可以看出 $\hat{G}\phi_n$ 也是算符 $\hat{F}$ 的相应于本征值 f_n 的本征函数。由于 f_n 没有简并，$\hat{G}\phi_n$ 与 ϕ_n 描述体系的同一个状态，两者应只相差常数因子，即

$$\hat{G}\phi_n=g_n\phi_n$$

这就是算符 $\hat{G}$ 的本征值方程。可见，ϕ_n 也是算符 $\hat{G}$ 的本征函数，因此是算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 共同的本征函数，相应的本征值分别是 f_n 和 g_n。

另一种情况是：算符 $\hat{F}$ 的本征值 f_m 有 d_m 度简并，即相应有 d_m 个独立的本征函数$\{\phi_{m,i}\}$，$i=1,2,\cdots,d_m$，满足算符 $\hat{F}$ 的本征值方程

$$\hat{F}\phi_{mi}=f_m\phi_{mi},\qquad i=1,2,\cdots,d_m$$

显然，这 d_m 个本征函数的任意线性叠加函数也是算符 $\hat{F}$ 的相应于本征值 f_m 的本征函数

$$\hat{F}\sum_{i=1}^{d_m}C_i\phi_{mi}=\sum_{i=1}^{d_m}C_i\hat{F}\phi_{mi}=f_m\sum_{i=1}^{d_m}C_i\phi_{mi}$$

于是，总可以找出 d_m 个由$\{\phi_{mi}\}$　$(i=1,2,\cdots,d_m)$线性叠加而成的新的独立函数

$$\psi_{mj}=\sum_{i=1}^{d_m}C_{ji}\phi_{mi},\qquad j=1,2,\cdots,d_m$$

使得它们也是算符 $\hat{G}$ 的本征函数。事实上，强使它们成为算符 $\hat{G}$ 的本征函数

$$\hat{G}\psi_{mj}=g_j\psi_{mj}, \qquad j=1,2,\cdots,d_m$$

即

$$\hat{G}\sum_{i=1}^{d_m}C_{ji}\phi_{mi}=g_j\sum_{i=1}^{d_m}C_{ji}\phi_{mi}, \qquad j=1,2,\cdots,d_m$$

问题归结为找出 $d_m{}^2$ 个叠加系数 $\{C_{ji}\}$ $(i,j=1,2,\cdots,d_m)$。

将上式两边乘以 $\phi_{mi'}^*$, $(i'=1,2,\cdots,d_m)$后再积分，记

$$\int\phi_{mi'}^*\hat{G}\phi_{mi}d\tau = G_{i'i}$$

$$\int\phi_{mi'}^*\phi_{mi}d\tau = \Delta_{i'i}$$

则有

$$\sum_{i=1}^{d_m}(G_{i'i}-g_j\Delta_{i'i})C_{ji}=0, \qquad i'=1,2,\cdots,d_m$$

这是关于 d_m 个叠加系数 $C_{j1},C_{j2},\cdots,C_{jd_m}$ 的线性齐次代数方程组。这个方程组要有不全为零的解的充分和必要条件是方程组的系数行列式等于零，即

$$\det|G_{i'i}-g_j\Delta_{i'i}|=0, \qquad i',i=1,2,\cdots,d_m$$

这是关于线性厄密算符 $\hat{G}$ 的本征值 g_j 的 d_m 次代数方程。这个方程的 d_m 个根肯定是存在的，假定没有重根，记为 g_j, $j=1,2,\cdots,d_m$。再将由这个方程解出的 d_m 个根 g_j $(j=1,2,\cdots,d_m)$逐个代回到上面关于 d_m 个叠加系数 $C_{j1},C_{j2},\cdots,C_{jd_m}$ 的线性齐次代数方程组中。对于每一个 g_j 值，这个方程组现在有(d_m-1)个独立的代数方程，加上使线性叠加函数 $\psi_{mj}=\sum_{i=1}^{d_m}C_{ji}\phi_{mi}$ 归一化这个条件，可以解出一组共 d_m 个迭加系数 $\{C_{ji}\}$ $(i=1,2,\cdots,d_m)$，从而得到一个已经归一化的线性叠加函数 ψ_{mj}。总共可以得到 d_m 个独立的已经归一化的线性叠加函数 $\{\psi_{mj}\}$ $(j=1,2,\cdots,d_m)$。它们是算符 $\hat{G}$ 的本征函数，因而是算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 共同的本征函数，满足方程

$$\hat{F}\psi_{mj}=f_m\psi_{mj}$$

$$\hat{G}\psi_{mj}=g_j\psi_{mj},\qquad j=1,2,\cdots,d_m$$

讨论了上述两种情况后可见，由于力学量算符 $\hat{F}$ 的本征函数组构成了完备组，这两个力学量算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 有共同的本征函数完备组。

上述结论可以直接推广到多于两个力学量算符的情况：多个力学量算符之间两两对易是它们有共同的本征函数完备组的充分和必要条件。

例 3.5-1 粒子坐标算符的三个直角坐标系分量 $\hat{x}$、$\hat{y}$ 和 $\hat{z}$ 两两对易[见基本量子条件式(3.4-10)]，故它们有共同的正交归一化本征函数完备组 $\{\phi_{x_0y_0z_0}\}$

$$\phi_{r_0}(\boldsymbol{r})=\phi_{x_0y_0z_0}(x,y,z)=\delta(x-x_0)\delta(y-y_0)\delta(z-z_0)$$

$$=\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0)$$

例 3.5-2 动量算符的三个直角坐标系分量 $\hat{p}_x$、$\hat{p}_y$ 和 $\hat{p}_z$ 两两对易[见基本量子条件式(3.4-10)]，故它们有共同的正交归一化本征函数完备组 $\{\phi_{p_xp_yp_z}\}$

$$\phi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})=\phi_{p_xp_yp_z}(x,y,z)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\mathrm{e}^{i(p_xx+p_yy+p_zz)/\hbar}$$

$$=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\mathrm{e}^{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}$$

例 3.5-3 角动量算符的三个直角坐标系分量 $\hat{L}_x$、$\hat{L}_y$ 和 $\hat{L}_z$ 两两不对易[见角动量的量子条件式(3.4-14)～(3.4-16)]，因此它们没有共同的本征函数完备组。但是，它们之中的每一个都与角动量的平方算符 $\hat{\boldsymbol{L}}^2$ 对易[见式(3.4-18)～(3.4-20)]，故算符 $\hat{L}_x$、$\hat{L}_y$ 和 $\hat{L}_z$ 与算符 $\hat{\boldsymbol{L}}^2$ 各有共同的本征函数完备组。算符 $\hat{\boldsymbol{L}}^2$ 与 $\hat{L}_z$ 共同的正交归一化本征函数完备组是球谐函数组 $\{Y_{lm}(\theta,\phi)\}$。

3.5-2 两个力学量算符不对易与测不准关系

假设两个力学量算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 不对易，有如下对易关系

$$[\hat{F},\hat{G}]=i\hat{K} \tag{3.5-1}$$

式中 $\hat{K}$ 是相应的一个线性厄密算符。于是，这两个算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 就没有共同的本征函数完备组。一般来说，在体系的任意一个状态下，这两个力学量不可能同时都有确定值，甚至同时都没有确定值，而是取值各有一个不确定度，其不确定度之积遵从测不准关系。

记体系所处状态的波函数为 Ψ，又记力学量 F 和 G 在体系状态 Ψ 下的期望值分别为 $\overline{F}$ 和 $\overline{G}$。考虑定积分

$$I(\xi)=\int|\xi(\hat{F}-\overline{F})\Psi-i(\hat{G}-\overline{G})\Psi|^2\mathrm{d}\tau\geqslant 0 \tag{3.5-2}$$

式中 ξ 是实参数，积分遍及自变量变化的整个区域。利用算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 的线性厄密性，上式可以写成

$$\begin{aligned}I(\xi)=&\xi^2\int[(\hat{F}-\overline{F})\Psi][(\hat{F}-\overline{F})\Psi]^*\mathrm{d}\tau\\&+\int[(\hat{G}-\overline{G})\Psi][(\hat{G}-\overline{G})\Psi]^*\mathrm{d}\tau\\&-i\xi\int\{[(\hat{G}-\overline{G})\Psi][(\hat{F}-\overline{F}))\Psi]^*\\&-[(\hat{F}-\overline{F})\Psi][(\hat{G}-\overline{G})\Psi]^*\}\mathrm{d}\tau\\&=\xi^2\int\Psi^*(\hat{F}-\overline{F})^2\Psi\mathrm{d}\tau+\int\Psi^*(\hat{G}-\overline{G})^2\Psi\mathrm{d}\tau\\&-i\xi\int\Psi^*[(\hat{F}-\overline{F})(\hat{G}-\overline{G})-(\hat{G}-\overline{G})(\hat{F}-\overline{F})]\Psi\mathrm{d}\tau\\&\geqslant 0\end{aligned}$$

利用式(3.5-1)，上式中

$$(\hat{F}-\overline{F})(\hat{G}-\overline{G})-(\hat{G}-\overline{G})(\hat{F}-\overline{F})=\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}=i\hat{K}$$

因而式(3.5-2)最后写为

$$I(\xi)=\overline{(\Delta F)^2}\xi^2+\overline{K}\xi+\overline{(\Delta G)^2}\geqslant 0,\quad -\infty<\xi<\infty \tag{3.5-3}$$

这个不等式成立的充分和必要条件是 ξ 的系数满足关系式

$$\sqrt{\overline{(\Delta F)^2}}\cdot\sqrt{\overline{(\Delta G)^2}}\geqslant\frac{|\overline{K}|}{2} \tag{3.5-4}$$

式中 $\sqrt{\overline{(\Delta F)^2}}$ 和 $\sqrt{\overline{(\Delta G)^2}}$ 分别是体系在任一状态下测量力学量 F

和 G 的方均根偏差，用以表示这两个力学量取值的不确定度。上式就称为测不准关系。

将这个关系 应用于粒子在一维空间中运动情况下的坐标和动量。由基本量子条件式(3.4-10)

$$[\hat{x},\hat{p}]=i\hbar \tag{3.5-5}$$

有测不准关系

$$\sqrt{\overline{(\Delta x)^2}}\cdot\sqrt{\overline{(\Delta p)^2}}\geqslant\frac{\hbar}{2} \tag{3.5-6}$$

上式通常简记为

$$\Delta x\cdot\Delta p\geqslant\frac{\hbar}{2} \tag{3.5-7}$$

称为海森堡测不准关系。

测不准关系是实物粒子具有波粒二象性的反映。按照波恩的统计解释，体系在一个状态下，一般来说粒子的坐标和动量取值各有一个不确定度 Δx 和 Δp，它们就满足测不准关系式(3.5-7)。这个关系式示出：体系在任一状态下，粒子的坐标和动量总不可能同时有确定值，即粒子在任一时刻都不可能既处在空间确定的一点而同时又具有确定的动量，因而粒子的运动不可能有轨道；经典力学的概念和图像描述波粒二象性粒子的运动是不完全适用的。测不准关系式(3.5-7)给出了经典概念和图像描述波粒二象性粒子运动适用的限度，这个限度以普朗克常数 h 表征，只有在式中的 h 可以视为零的情况下，经典力学才是完全适用的。对于其它任意两个不可能同时有确定值的力学量，它们的取值也各有不确定度，满足测不准关系式(3.5-4)。这些关系式同样给出应用经典力学描述波粒二象性粒子运动的量的限制。

应用测不准关系可以修正由经典力学讨论微观体系所得到的结果。

例 3.5-4 估算一维谐振子的基态能量。

经典力学中，一维谐振子的哈密顿函数表示为

$$H=\frac{1}{2m}p^2+\frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

体系在基态($x=0$、$p=0$)下，能量$E_{最低}$等于零。现在应用测不准关系作修正。取$x\sim\Delta x$、$p\sim\Delta p$，测不准关系$\Delta x\Delta p\sim\frac{\hbar}{2}$，则一维谐振子的能量

$$\begin{aligned}E&\sim\frac{1}{2m}(\Delta p)^2+\frac{1}{2}m\omega^2(\Delta x)^2\\&\sim\frac{\hbar^2}{8m(\Delta x)^2}+\frac{1}{2}m\omega^2(\Delta x)^2\end{aligned}$$

在基态下，将上式能量E对$(\Delta x)^2$求最小值。若取$(\Delta x)^2=\frac{\hbar}{2m\omega}$，可得$E_{最低}\sim\frac{1}{2}\hbar\omega$。

例 3.5-5 估算氢原子的基态能量。

经典力学中，氢原子的哈密顿函数表示为

$$H=\frac{1}{2m}p^2-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

体系在基态($r=0$、$p=0$)下，能量$E_{最低}=-\infty$。应用测不准关系作修正。取$\Delta r\sim r$、$\Delta p\sim p$，测不准关系$\Delta r\Delta p\sim\hbar$，则氢原子的能量

$$\begin{aligned}E&\sim\frac{1}{2m}(\Delta p)^2-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0(\Delta r)}\\&\sim\frac{\hbar^2}{2m(\Delta r)^2}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0(\Delta r)}\end{aligned}$$

在基态下，将上式能量E对Δr求最小值。若取

$$\Delta r=\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}$$

可得

$$E_{最低}\sim-\frac{me^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 2\hbar^2}=-13.6\text{ 电子伏特}$$

§3.6 体系的守恒量

现在来说明量子力学中体系的守恒量的概念和基本应用。

3.6.1 力学量的期望值随时间的变化

体系在由已归一化的波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 描述的运动状态下，力学量 F 的期望值由式(3.2-8)表示，即

$$\overline{F}(t)=\int\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\hat{F}\Psi(\boldsymbol{r},t)d\tau \tag{3.6-1}$$

由于波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 是时间 t 的函数，因而一般来说期望值 $\overline{F}(t)$ 也与时间 t 有关。现在来求出体系的力学量 F 在态 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 下的期望值随时间变化的规律。由式(3.6-1)，有

$$\frac{\mathrm{d}\overline{F}(t)}{\mathrm{d}t}=\int\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau+\int\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\hat{F}\frac{\partial\Psi(\boldsymbol{r},t)}{\partial t}\mathrm{d}\tau$$
$$+\int\frac{\partial\Psi^*(\boldsymbol{r},t)}{\partial t}\hat{F}\Psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau$$

应用体系的薛定谔方程式(2.3-11)

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{r},t)=\hat{H}\Psi(\boldsymbol{r},t) \tag{3.6-2}$$

方程中 $\hat{H}$ 是体系的哈密顿算符，再对方程两边取复共轭

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi^*(\boldsymbol{r},t)=[\hat{H}\Psi(\boldsymbol{r},t)]^*$$

代入上式，有

$$\frac{\mathrm{d}\overline{F}(t)}{\mathrm{d}t}=\int\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau+\frac{1}{i\hbar}\int\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\hat{F}\hat{H}\Psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau$$
$$-\frac{1}{i\hbar}\int[\hat{H}\Psi(\boldsymbol{r},t)]^*[\hat{F}\Psi(\boldsymbol{r},t)]\mathrm{d}\tau$$
$$=\int\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau+\frac{1}{i\hbar}\int\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\hat{F}\hat{H}\Psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau$$
$$-\frac{1}{i\hbar}\int\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\hat{H}\hat{F}\Psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau$$

式中最后一项的推演利用了体系哈密顿算符 $\hat{H}$ 的线性厄密性。最后得到

$$\frac{\mathrm{d}\overline{F}(t)}{\mathrm{d}t}=\int\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\left(\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}+\frac{1}{i\hbar}[\hat{F},\hat{H}]\right)\Psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau \tag{3.6-3}$$

这就是体系的力学量 F 在态 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 下的期望值随时间变化规律的表示式。

3.6-2 体系的守恒量

如果体系的力学量算符 $\hat{F}$ 不显含时间 t，并且与体系的哈密顿算符 $\hat{H}$ 对易，即

$$\frac{\partial \hat{F}}{\partial t}=0, \qquad [\hat{F},\hat{H}]=0 \tag{3.6-4}$$

则由式(3.6-3)可知，体系在任一运动状态下有

$$\frac{\mathrm{d}\overline{F}(t)}{\mathrm{d}t}=0 \tag{3.6-5}$$

就称这个力学量 F 为体系的一个守恒量。守恒量是对体系的任意一个运动状态而言，即是对于体系而言的；并且，是指这个力学量在体系的任一运动状态下的期望值不随时间变化(并不要求这个力学量有确定值)。

可以证明，体系在任一运动状态下，守恒量可能取值的几率分布也不随时间变化。事实上，如果力学量 F 是守恒量，式(3.6-4)成立：$[\hat{F},\hat{H}]=0$，则这个守恒量算符 $\hat{F}$ 和体系的哈密顿算符 $\hat{H}$ 有共同的正交归一化本征函数完备组，记为$\{\phi_n(\boldsymbol{r})\}$。体系任一运动状态的归一化波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 可以按这个函数完备组$\{\phi_n(\boldsymbol{r})\}$展开，为

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=\sum_n C_n(t)\phi_n(\boldsymbol{r}) \tag{3.6-6}$$

式中诸展开系数$\{C_n(t)\}$可由式(3.2-14)求出，第 n 个系数表示为

$$C_n(t)=\int\phi_n^*(\boldsymbol{r})\Psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau \tag{3.6-7}$$

$|C_n(t)|^2$ 给出体系在态 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 下时刻 t 力学量 F 取值为本征函数 $\phi_n(\boldsymbol{r})$ 所相应的本征值的几率。由式(3.6-7)，有

$$\frac{\mathrm{d}C_n(t)}{\mathrm{d}t}=\int\phi_n^*(\boldsymbol{r})\frac{\partial\Psi(\boldsymbol{r},t)}{\partial t}\mathrm{d}\tau=\int\phi_n^*(\boldsymbol{r})\frac{1}{i\hbar}\hat{H}\Psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau$$

$$=\frac{1}{i\hbar}\int\Psi(\boldsymbol{r},t)[\hat{H}\phi_n(\boldsymbol{r})]^*\mathrm{d}\tau=\frac{1}{i\hbar}\int\Psi(\boldsymbol{r},t)E_n\phi_n^*(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\tau$$

即

$$\frac{\mathrm{d}C_n(t)}{\mathrm{d}t}=\frac{E_n}{i\hbar}C_n(t) \tag{3.6-8}$$

式中应用了薛定谔方程式(3.6-2)及体系哈密顿算符 $\hat{H}$ 的线性厄密性。求解这个方程,得到

$$C_n(t)=C_n(t_0)\mathrm{e}^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} \tag{3.6-9}$$

有

$$|C_n(t)|^2=|C_n(t_0)|^2 \tag{3.6-10}$$

表明 $|C_n(t)|^2$ 不随时间变化。

下面列举一些体系的守恒量。

例 3.6-1 体系的哈密顿算符 $\hat{H}$ 如果与时间 t 无关,则体系的能量是守恒量。因为在这种情况下,体系的哈密顿算符就是能量算符,显然满足条件式(3.6-4)。

例 3.6-2 粒子自由运动,哈密顿算符为

$$\hat{H}=\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m}=\frac{1}{2m}(\hat{p}_x^{\ 2}+\hat{p}_y^{\ 2}+\hat{p}_z^{\ 2}) \tag{3.6-11}$$

动量的三个直角坐标系分量以及体系的能量是守恒量。再来考察角动量的三个直角坐标系分量及角动量的平方。应用基本量子条件以及算符对易子的代数运算规则,通过直接推演可以得到角动量算符的三个直角坐标系分量 $\hat{L}_x$、$\hat{L}_y$ 和 $\hat{L}_z$(记为 $\hat{L}_1$、$\hat{L}_2$ 和 $\hat{L}_3$)与动量算符的三个直角坐标系分量 $\hat{p}_x$、$\hat{p}_y$ 和 $\hat{p}_z$(记为 $\hat{p}_1$、$\hat{p}_2$ 和 $\hat{p}_3$)之间的对易关系

$$[\hat{L}_j,\hat{p}_k]=\varepsilon_{jkl}i\hbar\hat{p}_l,\qquad j,k,l=1,2,3 \tag{3.6-12}$$

式中 ε_{jkl} 是列维-席维塔(T. Levi-Civita)符号,定义为

$$\varepsilon_{123}=1,\qquad \varepsilon_{jkl}=-\varepsilon_{kjl}=-\varepsilon_{jlk} \tag{3.6-13}$$

故而又可得到

$$[\hat{L}_j,\hat{\boldsymbol{p}}^2]=0,\qquad j=1,2,3 \tag{3.6-14}$$

和

$$[\hat{L}^2, \hat{p}^2] = 0 \tag{3.6-15}$$

因此，角动量的三个直角坐标系分量以及角动量的平方都是守恒量。从下面例 3.6-4 中还可以得知，宇称也是守恒量。

例 3.6-3 粒子在中心势场 $V(r)$中运动，哈密顿算符为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r}) \tag{3.6-16}$$

体系的能量是守恒量。应用基本量子条件以及算符对易子的代数运算规则，通过直接推演可以得到角动量算符的三个直角坐标系分量(记为 $\hat{L}_1$、$\hat{L}_2$ 和 $\hat{L}_3$)与坐标算符的三个直角坐标系分量(记为 $\hat{x}_1$、$\hat{x}_2$ 和 $\hat{x}_3$)之间的对易关系

$$[\hat{L}_j, \hat{x}_k] = \varepsilon_{jkl} i\hbar \hat{x}_l, \qquad j,k,l = 1,2,3 \tag{3.6-17}$$

式中 ε_{jkl}是列维-席维塔符号。由此又可以得到

$$[\hat{L}_j, \hat{r}^2] = 0, \qquad j = 1,2,3 \tag{3.6-18}$$

和

$$[\hat{L}^2, \hat{r}^2] = 0 \tag{3.6-19}$$

所以，算符 $\hat{L}_x$、$\hat{L}_y$ 和 $\hat{L}_z$ 以及 $\hat{L}^2$ 都与中心势场的势能算符 $V(\hat{r})$对易。再结合式(3.6-14)和式(3.6-15)可知，角动量的三个直角坐标系分量及角动量的平方都是守恒量。另外，从下面例 3.6-4 可知，宇称也是守恒量。

例 3.6-4 粒子在势场 $V(r)$中运动，哈密顿算符为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r}) \tag{3.6-20}$$

设势能算符 $V(\hat{r})$是坐标算符 $\hat{r}$ 的偶函数。体系的能量是守恒量。再来考察宇称这个力学量。宇称算符 $\hat{P}$ 由式(3.3-65)定义，它作用于体系任一运动状态的波函数 $\Psi(r,t)$上，将坐标变量 r 反号，即

$$\hat{P}\Psi(r,t) = \Psi(-r,t) \tag{3.6-21}$$

于是，若将宇称算符 $\hat{P}$ 与坐标算符 $\hat{r}$ 相乘或与动量算符 $\hat{p}$ 相乘后

作用于体系任一状态波函数上，分别有

$$\hat{P}\hat{r}\Psi(r,t)=\hat{P}[r\Psi(r,t)]=-r\Psi(-r,t)$$
$$=-\hat{r}\hat{P}\Psi(r,t)$$

和

$$\hat{P}\hat{p}\Psi(r,t)=\hat{P}\left[\frac{\hbar}{i}\nabla\Psi(r,t)\right]=-\frac{\hbar}{i}\nabla\Psi(-r,t)$$
$$=-\hat{p}\hat{P}\Psi(r,t)$$

于是得到

$$\hat{P}\hat{r}=-\hat{r}\hat{P} \tag{3.6-22}$$

和

$$\hat{P}\hat{p}=-\hat{p}\hat{P} \tag{3.6-23}$$

因而，又可直接得到

$$[\hat{P},\hat{r}^2]=0 \tag{3.6-24}$$

和

$$[\hat{P},\hat{p}^2]=0 \tag{3.6-25}$$

由此可知，这个体系的宇称守恒。

3.6-3 体系的力学量完全集合

在量子力学中，微观体系的一个运动状态用相应的一个归一化波函数 $\Psi(r,t)$ 描述。波函数是不可直接测量的，但是可以由一组构成完全集合的力学量的一组取值来确定。这里指的是：可以由一个力学量完全集合的一组本征值完全确定出这些力学量算符共同的一个本征函数。

首先讨论一个粒子在一维空间中运动的情况。假设粒子所处的势场与时间无关，则体系的运动存在定态。体系的一个定态用相应的一个定态波函数（即能量本征函数）$\phi_E(x)$ 描述，而由能量的相应取值 E 来确定这个本征函数。另外，体系能量的本征函数集合构成正交归一化的本征函数完备组，又使得体系任一运动状态的归一化波函数 $\Psi(x,t)$ 都可以按这个函数完备组 $\{\phi_E(x)\}$ 展开，即

$$\Psi(x,t)=\sum_E C_E(t)\phi_E(x) \tag{3.6-26}$$

式中展开系数 $C_E(t)$ 的绝对值平方为体系在状态 $\Psi(x,t)$ 下、在时刻 t 能量取值为 E 的几率。

自然，也可以由另外的一个力学量来确定体系的一个可能状态的波函数。例如，可以由粒子坐标的一个取值 x_0 来确定坐标相应的一个本征函数 $\phi_{x_0}(x)=\delta(x-x_0)$，它是描述体系在某一时刻一个可能的非定态的波函数，系由诸定态波函数叠加得到，即

$$\delta(x-x_0)=\sum_E a_E\phi_E(x)$$

$$a_E=\phi_E^*(x_0) \tag{3.6-27}$$

粒子坐标算符的本征函数集合构成正交归一化的本征函数完备组，故体系任一运动状态的归一化波函数 $\Psi(x,t)$ 都可以按这个完备组 $\{\delta(x-x_0)\}$ 展开：

$$\Psi(x,t)=\int C_{x_0}(t)\delta(x-x_0)\mathrm{d}x_0 \tag{3.6-28}$$

式中展开系数 $C_{x_0}(t)$ 的绝对值平方为体系在状态 $\Psi(x,t)$ 下、在时刻 t 粒子坐标取值为 x_0 的几率密度。又如，可以由粒子动量的一个取值 p_0 来确定动量相应的一个本征函数 $\Psi_{p_0}(x)$ $=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}e^{ip_0x/\hbar}$，它也是描述体系在某一时刻一个可能的非定态的波函数，系由诸定态波函数叠加而成：

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\mathrm{e}^{ip_0x/\hbar}=\sum_E a'_E\phi_E(x)$$

$$a'_E=\int\phi_E^*(x)\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\mathrm{e}^{ip_0x/\hbar}\mathrm{d}x \tag{3.6-29}$$

动量算符的本征函数集合也构成正交归一化的本征函数完备组，故体系任一运动状态的归一化波函数 $\Psi(x,t)$ 都可以按完备组 $\{(2\pi\hbar)^{-1/2}\mathrm{e}^{ip_0x/\hbar}\}$ 展开：

$$\Psi(x,t)=\int C_{p_0}(t)\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\mathrm{e}^{ip_0x/\hbar}\mathrm{d}p_0 \tag{3.6-30}$$

式中展开系数 $C_{p_0}(t)$ 的绝对值平方为体系在状态 $\Psi(x,t)$ 下、在时刻 t 动量取值为 p_0 的几率密度。

一个力学量的一个取值就可以确定只有一个运动自由度体系的这个力学量算符的相应一个本征函数，称一个力学量就构成只有一个运动自由度体系的一个力学量完全集合，它完全确定地给出这个力学量算符的正交归一化本征函数完备组。每一个本征函数描述体系在某一时刻一个可能的状态；体系任一运动状态的波函数都可以按这个函数完备组展开。

体系的力学量完全集合的选取不是唯一的，例如既可以选取能量，也可以选取粒子的坐标或动量。各个力学量完全集合所确定给出的相应正交归一化本征函数完备组，作为体系运动状态波函数张成的黑伯特空间中的基函数完备组，其作用难分大小。但是，应当重视选用由体系的守恒量构成的力学量完全集合。因为体系若是处于守恒量的一个本征函数描述的状态下，则这个守恒量恒取一个确定值，可以由这个恒定值来确定体系的这个运动状态，并且就用这个恒定值（或者由这个恒定值相应的量子数）来表征体系这个运动状态的波函数。体系的定态波函数总是由守恒量能量的相应值确定的。

推广到一个粒子在二维或三维空间中运动等关于体系有不止一个运动自由度的情况。仍设粒子所处的势场与时间无关，则体系存在定态，体系的一个定态用相应的定态波函数（即能量本征函数）$\psi_E(\boldsymbol{r})$ 描述。但是，单粒子二维和三维运动的情况与一维运动的情况有不同：单粒子一维运动体系束缚定态的能量没有简并，不同的定态有不同的能量确定取值，因而由能量的一个取值就可以确定相应的一个能量本征函数；而单粒子二维和三维运动体系定态的能量有简并（在§3.3中举例讨论的空间转子是一个二维运动体系，能量有简并，下一章讨论粒子在三维中心势场中运动，将给出体系定态能量有简并的又一个具体例证），由能量的一个取值无法区分对这个能量值简并的诸不同定态，故仅由能量的一个取值

不能确定相应的能量本征函数，还需要再用另外的力学量的不同取值来区分开和确定对这个能量值简并的诸不同的本征函数。一般来说，体系如果有 N 个运动自由度（状态波函数有 N 个坐标变量），就需要用包括能量在内的 N 个相互独立且算符两两对易的力学量的一组取值来确定能量的一个本征函数，实际上就是确定这 N 个力学量算符共同的一个本征函数，它描述体系的一个定态。例如空间转子有两个自由度，由能量（或角动量的平方）和角动量的 z 分量这两个力学量的一组取值共同来确定体系一个定态的波函数。又如 §1.5 中所述应用玻尔-索末菲量子论讨论氢原子（一个电子在三维库仑势场中运动）问题，体系有三个自由度，应用了三个量子化条件，由能量、角动量的大小和角动量的 z 分量共三个力学量的一组取值共同来确定电子的一个定态轨道，下一章讨论一个粒子在三维中心势场中运动问题，也将得出由这三个力学量共同来确定体系定态波函数的结论。

N 个相互独立、算符两两对易的力学量构成具有 N 个运动自由度体系的一个力学量完全集合。它确定地给出这个集合中的 N 个力学量算符共同的一个正交归一化本征函数完备组。每一个本征函数描述这个体系在某一时刻一个可能的状态；而体系任一运动状态的归一化波函数都可以按这个函数完备组展开，每一个展开系数的绝对值平方给出体系在这个状态下、在一个时刻这 N 个力学量取一组值的几率。

N 个自由度体系的力学量完全集合的选取不是唯一的。例如对于单粒子三维运动体系，也可以选粒子坐标的 x、y 和 z 分量这三个力学量构成体系的一个力学量完全集合，它确定地给出坐标算符 $\hat{x}$、$\hat{y}$ 和 $\hat{z}$ 共同的正交归一化本征函数完备组

$$\{\phi_{x_0y_0z_0}(x,y,z)\},$$

即

$$\phi_{x_0y_0z_0}(x,y,z)=\delta(x-x_0)\delta(y-y_0)\delta(z-z_0) \tag{3.6-31}$$

还可以选粒子动量的 x、y 和 z 分量构成体系的一个力学量完全集合，它确定出三个动量算符 $\hat{p}_x$、$\hat{p}_y$ 和 $\hat{p}_z$ 共同的正交归一化本征函数完备组$\{\phi_{p_{x0}p_{y0}p_{z0}}(x,y,z)\}$，即

$$\phi_{p_{x0}p_{y0}p_{z0}}(x,y,z)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\exp\left[\frac{i}{\hbar}(p_{x0}x+p_{y0}y+p_{z0}z)\right] \tag{3.6-32}$$

等等。每一个本征函数描述体系在某一时刻一个可能的状态，一般来说描述的是一个非定态。体系的任一个力学量完全集合所确定给出的 N 个力学量算符共同的正交归一化本征函数完备组都可以作为由体系运动状态波函数张成的黑伯特空间中的基函数完备组。但是，应当特别重视由体系的守恒量构成的力学量完全集合，体系的定态波函数总是由这种力学量完全集合确定的（是其共同的一个本征函数，或者是固定能量确定值、为其若干共同本征函数的某种特定的叠加）。

习　题

3-1　粒子在一维无限深方势阱中运动，势能函数为

$$V(x)=\begin{cases}0, & 0\leqslant x\leqslant a\\ \infty, & x<0,x>a\end{cases}$$

设 $t=0$ 时刻在区间$[0,a]$的状态波函数为

(a)$\psi(x)=Nx(x-a)$

(b)$\psi(x)=N\sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)$

试分别求：

(1)粒子能量取值的几率分布；

(2)能量期望值。

答：(a)　(1)$|C_n|^2=\begin{cases}960/\pi^6n^6, & n\text{ 为奇数}\\ 0 & n\text{ 为偶数}\end{cases}$

(2)$\overline{E}=\frac{10}{\pi^2}E_1$

(b)　(1)$|C_n|^2=\begin{cases}\frac{256}{3\pi^2n^2(n^2-4)^2}, & n=1,3,5,\cdots\\ 0 & n=2,4,6,\cdots\end{cases}$

(2)$\overline{E}=\frac{4}{3}E_1$，式中 $E_1=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$

3-2　设 $t=0$ 时刻，自由粒子的状态为 $\psi(x)=A(\sin^2 kx+\frac{1}{2}\cos kx)$，求此时粒子的平均动量和平均功能。

答：$\overline{p}=0$，$\overline{T}=5k^2\hbar^2/8m$

3-3　粒子在一维 δ 势阱 $V(x)=-\alpha\delta(x)$ 中运动处于束缚定态，求粒子势能和动能的期望值。

答：$\overline{T}=\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2}$，$\overline{V}=-\frac{m\alpha^2}{\hbar^2}$

3-4　(1)在一维谐振子能量本征态 $\psi_n(x)$ 下，求 $\overline{x}$、$\overline{x^2}$、$\overline{p}_x$、$\overline{p_x^2}$ 及 $\overline{(\Delta x)^2}\cdot\overline{(\Delta p_x)^2}$。

(2)若 $t=0$ 时刻，一维谐振子处于态

$$\Psi(x,0)=\sqrt{\frac{1}{2}}\psi_0(x)+\sqrt{\frac{1}{5}}\psi_1(x)+C\psi_2(x)$$

下，求该振子的能量可能取值、相应的几率及能量期望值，并进一步求 $t>0$ 时刻的波函数 $\Psi(x,t)$（式中 ψ_0、ψ_1 与 ψ_2 是谐振子的定态波函数，C 为待定常数）。

答：(1)$\overline{x}=0$，$\overline{x^2}=(n+\frac{1}{2})\frac{\hbar}{m\omega}$，$\overline{p_x}=0$，$\overline{p_x^2}=(n+\frac{1}{2})m\hbar\omega$，　$n=0,1,2,3,\cdots$，$\overline{(\Delta x)^2}\cdot\overline{(\Delta p_x)^2}=(n+\frac{1}{2})^2\hbar^2$；

(2)$C=\sqrt{\frac{3}{10}}$，能量可能取值为 $\frac{1}{2}\hbar\omega$、$\frac{3}{2}\hbar\omega$、$\frac{5}{2}\hbar\omega$，相应的几率为 $\frac{1}{2}$、$\frac{1}{5}$、$\frac{3}{10}$，能量的期望值为 $\frac{13}{10}\hbar\omega$，

$$\Psi(x,t)=\sqrt{\frac{1}{2}}\psi_0(x)e^{-i\omega t/2}+\sqrt{\frac{1}{5}}\psi_1(x)e^{-i3\omega t/2}+\sqrt{\frac{3}{10}}\psi_2(x)e^{-i5\omega t/2}$$

3-5　质量为 m 的粒子在势场 $V(r)$ 中运动，试证明在状态 $\Psi(r,t)$ 下，

(1)能量期望值为

$$\overline{E}=\int\left[\frac{\hbar^2}{2m}\nabla\Psi^*\cdot\nabla\Psi+\Psi^*V(r)\Psi\right]d\tau$$

(2)能量守恒公式

$$\frac{\partial w}{\partial t}+\nabla\cdot\boldsymbol{S}=0$$

成立。式中 w 称为能量密度，$\overline{E}=\int w d\tau$，

$S \equiv -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial \Psi^*}{\partial t}\nabla \Psi + \frac{\partial \Psi}{\partial t}\nabla \Psi^*\right]$ 称为能流密度。

3-6 试求出下列对易子：

(1)$[\hat{L}_\alpha,\hat{x}_\beta]=?$ $[\hat{L}_\alpha,\hat{p}_\beta]=?$

(2)$[\hat{L}_\alpha,\hat{r}^2]=?$ $[\hat{L}_\alpha,\hat{p}^2]=?$ $[\hat{L}_\alpha,\hat{p}\cdot\hat{r}]=?$ $[\hat{L}_\alpha,(\hat{p}\cdot\hat{r})^2]=?$

(3)$[\hat{L}_\alpha,(\hat{p}\cdot\hat{r})\hat{p}]=?$ $[\hat{L}_\alpha,(\hat{p}\cdot\hat{r})\hat{r}]=?$ $[\hat{L}_\alpha,(a\hat{r}+b\hat{p})]=?$

(4)$[\hat{L}_\alpha,\hat{x}_\beta\hat{x}_\gamma]=?$ $[\hat{L}_\alpha,\hat{p}_\beta\hat{p}_\gamma]=?$ $[\hat{L}_\alpha,\hat{x}_\beta\hat{p}_\gamma]=?$

其中 $\alpha,\beta,\gamma=(1,2,3)$。

答：(1)$[\hat{L}_\alpha,\hat{x}_\beta]=\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}i\hbar\hat{x}_\gamma$，$[\hat{L}_\alpha,\hat{p}_\beta]=\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}i\hbar\hat{p}_\gamma$，式中 $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$称为列维-席维塔符号，由下式定义

(i)$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}=-\varepsilon_{\beta\alpha\gamma}=-\varepsilon_{\alpha\gamma\beta}$

(ii)$\varepsilon_{123}=1$

(2)$[\hat{L}_\alpha,\hat{r}^2]=[\hat{L}_\alpha,\hat{p}^2]=[\hat{L}_\alpha,\hat{p}\cdot\hat{r}]=0$

(3)$[\hat{L}_\alpha,(a\hat{r}+b\hat{p})_\beta]=\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}i\hbar(a\hat{r}+b\hat{p})_\gamma$

一般地若算符 $\hat{f}$ 是任一个矢量算符，有

$$[\hat{L}_\alpha,\hat{f}_\beta]=\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}i\hbar\hat{f}_\gamma,\quad(\alpha,\beta,\gamma=1,2,3)$$

(4)$[\hat{L}_\alpha,\hat{x}_\beta\hat{p}_\gamma]=i\hbar(\hat{x}_\gamma\hat{p}_\gamma-\hat{x}_\beta\hat{p}_\beta)$

一般地若算符 $\hat{f}_{\beta\gamma}$是任意一个二秩张量算符的分量，有

$[\hat{L}_\alpha,\hat{f}_{\beta\gamma}]=(\varepsilon_{\alpha\beta k}\delta_{\gamma l}+\varepsilon_{\alpha\gamma l}\delta_{\beta k})i\hbar\hat{f}_{kl}$，($\alpha,\beta,\gamma,k,l$ 均为 1,2,3,)

3-7 在轨道角动量算符 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的共同本征态 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$下，试求下列期望值：

(1)$\overline{L_x}$和$\overline{L_y}$；

(2)$\overline{L_xL_y}$，$\overline{L_yL_x}$，$\overline{L_x^2}$和$\overline{L_y^2}$；

(3)$\overline{L_x^n}$和$\overline{L_y^n}$(讨论 $l=1$ 的情况)。

答：(1)$\overline{L_x}=\overline{L_y}=0$

(2)$\overline{L_xL_y}=i\frac{m\hbar^2}{2}$，$\overline{L_yL_x}=-i\frac{m\hbar^2}{2}$，

$$\overline{L_x^2}=\overline{L_y^2}=\frac{\hbar^2}{2}[l(l+1)-m^2]$$

$$(3)\overline{L_x^n}=\begin{cases}\hbar^{n-1}\overline{L_x}=0, & n\text{ 为奇数}\\ \hbar^{n-2}\overline{L_x^2}=\frac{2-m^2}{2}\hbar^n, & n\text{ 为偶数}\end{cases}=\overline{L_y^n},\ l=1$$

3-8 设体系处于已归一化态 $\psi=C_1Y_{11}+C_2Y_{20}$下，求：

(1)$\hat{L}_z$ 的可能取值及期望值；

(2)$\hat{L}^2$ 的可能取值及相应的几率；

(3)$\hat{L}_x$ 及 $\hat{L}_y$ 的可能取值及相应的几率。

答：(1)$\hat{L}_z$ 的可能取值为$\hbar$与 0，相应的几率分别为$|C_1|^2$ 与$|C_2|^2$，$\overline{L_z}=|C_1|^2\hbar$；(2)$\hat{L}^2$ 取值 $2\hbar^2$ 的几率为$|C_1|^2$，取值 $6\hbar^2$ 的几率为$|C_2|^2$；(3)$\hat{L}_x$ 和 $\hat{L}_y$ 的情况相同，取值$\pm 2\hbar$的几率各为$\frac{3}{8}|C_2|^2$，取值$\pm\hbar$的几率各为$\frac{1}{4}|C_1|^2$，取值 0 的几率为$\frac{1}{2}|C_1|^2+\frac{1}{4}|C_2|^2$

3-9　空间转子处于状态 $\psi(\theta,\varphi)=(1+\cos\theta)(1+\sin\theta\cos\varphi)$下，试求空间转子的能量、角动量平方 $\hat{L}^2$ 及 $\hat{L}_z$ 各自取值的几率分布及期望值。

答：能量的可能取值为 0、$\frac{\hbar^2}{I}$、$\frac{3\hbar^2}{I}$，相应的几率为$\frac{15}{26}$、$\frac{5}{13}$、$\frac{1}{26}$，$\overline{E}=\frac{\hbar^2}{2I}$。$\hat{L}^2$ 的可能取值为 0、$2\hbar^2$、$6\hbar^2$，相应的几率为$\frac{15}{26}$、$\frac{5}{13}$、$\frac{1}{26}$，$\overline{L^2}=\hbar^2$。$\hat{L}_z$ 的可能取值为 0，$\hbar$，$-\hbar$，相应的几率为$\frac{10}{13}$、$\frac{3}{26}$、$\frac{3}{26}$，$\overline{L_z}=0$。

3-10　空间转子处于已归一化波函数 $\psi(\theta,\varphi)=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}e^{i2\varphi}$描写的状态下，试求角动量 $\hat{L}^2$ 取各可能值的几率。

答：$\hat{L}^2$ 的可能取值为 $l(l+1)\hbar^2$，　$l=2,3,4,\cdots$，
相应的几率为$|C_{l2}|^2=\frac{(2l+1)(l-2)!}{(l+2)!}[1+(-1)^l]^2$，$l\geqslant 2$。

3-11　试证明，如果一个体系的哈密顿算符 $\hat{H}$(不显含时间)与轨道角动量算符 $\hat{L}$ 对易，则这个体系的束缚定态能量必定对轨道角动量的磁量子数简并。

3-12　已知轨道角动量算符 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 共同的本征函数是球谐函数 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$，对应的本征值分别为 $l(l+1)\hbar^2$ 和 $m\hbar$。现取单位矢量 $\boldsymbol{n}=(1,\theta_0,\varphi_0)$，考察算符 $\hat{L}_n\equiv\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\boldsymbol{n}=\hat{L}_x\sin\theta_0\cos\varphi_0+\hat{L}_y\sin\theta_0\sin\varphi_0+\hat{L}_z\cos\theta_0$，试证明：

(1)$\hat{L}_n$ 的本征值为 $m'\hbar$，对于给定的 l，$m'=l,l-1,\cdots,-l$；

(2)$\hat{L}_n$ 的对应于本征值 $m'\hbar$的本征函数(实为 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_n$ 的共同本征函数)为

$$\psi=e^{-i\varphi_0 L_z/\hbar}e^{-i\theta_0 L_y/\hbar}Y_{lm'}(\theta,\varphi)$$

提示：可以利用算符恒等式

$$e^{\xi\hat{A}}\hat{B}e^{-\xi\hat{A}}=\hat{B}+\frac{\xi}{1!}[\hat{A},\hat{B}]+\frac{\xi^2}{2!}[\hat{A},[\hat{A},\hat{B}]]+\frac{\xi^3}{3!}[\hat{A},[\hat{A},[\hat{A},B]]]\cdots$$

3-13 试求在轨道角动量 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 共同的本征函数 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 下，角动量 $\hat{L}_n=\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\boldsymbol{n}$ 取各个可能值的几率。$\boldsymbol{n}=(1,\theta_0,\varphi_0)$。

提示：$\int Y_{lm'}^*(\theta,\varphi)\mathrm{e}^{-i\theta_0 L_y/\hbar}\,Y_{lm}(\theta,\varphi)\mathrm{d}\Omega$

$$=\sum_{v=-\infty}^{\infty}(-1)^v\frac{\sqrt{(l+m')!\ (l-m')!\ (l+m)!\ (l-m)!}}{v!\ (l+m-v)!\ (l-m'-v)!\ (v+m'-m)!}$$

$$\cdot\left(\cos\frac{\theta_0}{2}\right)^{2l-m'+m-2v}\left(-\sin\frac{\theta_0}{2}\right)^{m'-m+2v}$$

答：$\left|\int Y_{lm}^*(\theta,\varphi)\mathrm{e}^{-i\theta_0 L_y/\hbar}\,Y_{lm'}(\theta,\varphi)\mathrm{d}\Omega\right|^2$

3-14 在轨道角动量算符 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的共同本征态 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 下，试求算符 $\hat{L}_n=\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\boldsymbol{n}$ 的

(1)期望值 $\overline{L_n}$；

(2) $\overline{L_n^2}$；

(3)在 $l=1$ 的情况下 $\hat{L}_n$ 在态 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 中取值 $m'\hbar$，$m'=1$、0、-1 的几率，其中单位矢量 $\boldsymbol{n}=(1,\theta_0,\varphi_0)$。

答：(1) $\overline{L_n}=m\hbar\cos\theta_0$

(2) $\overline{L_n^2}=m^2\hbar^2\cos^2\theta_0+\dfrac{\hbar^2}{2}[l(l+1)-m^2]\sin^2\theta_0$

(3) $P(1)=\dfrac{1}{2}[m\cos\theta_0+m^2+(1-\dfrac{3}{2}m^2)\sin^2\theta_0]$

$P(-1)=\dfrac{1}{2}[-m\cos\theta_0+m^2+(1-\dfrac{3}{2}m^2)\sin^2\theta_0]$

$P(0)=1-m^2-\left(1-\dfrac{3}{2}m^2\right)\sin^2\theta_0$

3-15 试求算符 $\hat{T}(a)=\mathrm{e}^{-ia\hat{p}/\hbar}$ 的本征值谱和本征函数组。其中 $\hat{p}$ 为动量算符：$\hat{p}=\dfrac{\hbar}{i}\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$，$a$ 为一个给定的实参量。

答：$\lambda_k=\mathrm{e}^{-ika}$，　$-\infty<k<\infty$

$\psi_k(x)=\mu_k(x)\mathrm{e}^{ikx}$，$\mu_k(x)$ 是以 a 为周期的周期函数。

3-16 应用测不准关系估算：

(1)一维谐振子的基态能；

(2)类氢离子的基态能；

(3)若类氢离子的哈密顿函数为 $H=\sqrt{p^2c^2+m^2c^4}-\dfrac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$，求基态能；

(4)核电荷为 Ze 的类氢离子的基态能。

答：(1)$\hbar\omega$，(2)$-\dfrac{Z^2e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0}=-\dfrac{1}{2}Z^2\alpha^2 mc^2$，$\alpha=\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c}$，(3)$mc^2\sqrt{1-Z^2\alpha^2}$，(4)$2(Z-\dfrac{1}{4})E_{\text{氢基}}$

3-17　设粒子的哈密顿算符为 $\hat{H}=\dfrac{\hat{p}^2}{2m}+V(r)$，

(1)证明：$\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\overline{\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}}=\dfrac{\overline{\boldsymbol{p}^2}}{2m}-\overline{\boldsymbol{r}\cdot\nabla V}$；

(2)证明：对于束缚定态有 $2\overline{T}=\overline{\boldsymbol{r}\cdot\nabla V}$，其中 $\hat{T}$ 是动能算符。此式称为维里定理。

3-18　设量子体系的束缚定态能级和归一化本征函数分别为 E_n 和 ψ_n(n 为量子数或编号数)，又 λ 为哈密顿算符 $\hat{H}$ 含有的任何一个参数。证明：

$$\frac{\partial E_n}{\partial\lambda}=\int\psi_n^*\frac{\partial\hat{H}}{\partial\lambda}\psi_n\mathrm{d}\tau$$

此式称为费曼-海尔曼定理(R. P. Feynman-H. Hellmann)，简称 F-H 定理。

3-19　将电荷为 q 的一维谐振子放在均匀电场 ε 中，哈密顿算符为 $\hat{H}=\dfrac{\hat{p}^2}{2m}+\dfrac{1}{2}m\omega^2x^2-q\varepsilon x$，试用费曼-海尔曼(F-H)定理求各束缚定态的能级和$\overline{x}$。

答：$E_n=(n+\dfrac{1}{2})\hbar\omega-\dfrac{q^2\varepsilon^2}{2m\omega^2}$，$\overline{x}=\dfrac{q\varepsilon}{m\omega^2}$

3-20　粒子作一维运动，当哈密顿算符为 $\hat{H}_0=\dfrac{\hat{p}^2}{2m}+V(x)$ 时，能级为 $E_n^{(0)}$，如果哈密顿算符变成 $\hat{H}=\hat{H}_0+\dfrac{\lambda\hat{p}}{m}$，试用费曼-海尔曼(F-H)定理求能级 E_n。

答：$E_n=E_n^{(0)}-\dfrac{\lambda^2}{2m}$

第四章 中心力场——氢原子和碱金属原子

本章应用前两章所述的量子力学基本原理来处理一类量子体系。它与§2.5中所述的粒子一维运动体系不同，是粒子三维运动体系，并且假定粒子所处的力场是中心场。这一类体系在原子物理学中具有基本的重要性。

氢原子内的电子是在核的库仑场中运动，碱金属原子内的价电子也可以认为是在原子实的中心场中运动。本章应用量子力学理论来讨论氢原子和碱金属原子内部运动的规律。氢原子问题是原子物理学的基础。

§4.1 粒子在中心力场中运动的一般特点

中心力场指相对于力心（取为坐标原点）而言是球对称的力场。粒子在中心力场中的运动属于三维运动。通常，设力场不随时间变化，体系存在定态。本节叙述粒子在中心力场中运动的定态的一般特点。

4.1-1 定态薛定谔方程分离变量；角向方程和角向函数

记粒子在中心力场中运动的势能算符为$V(r)$。体系的哈密顿算符为

$$\hat{H} = \frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2\mu} + V(\hat{r}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r) \qquad (4.1\text{-}1)$$

式中μ是粒子的质量。定态薛定谔方程可写为

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r)]\psi_E(\boldsymbol{r}) = E\psi_E(\boldsymbol{r}) \tag{4.1-2}$$

式中 E 为体系的能量。采用球极坐标系，则方程中∇^2 表示为

$$\begin{aligned}\nabla^2 &= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2}[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}] \\ &= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2}\end{aligned} \tag{4.1-3}$$

利用分离变量法求解方程，记方程的解为径向函数 $R(r)$和角向函数 $Y(\theta,\varphi)$之乘积，即

$$\psi(\boldsymbol{r}) = R(r)Y(\theta,\varphi) \tag{4.1-4}$$

将上两式代入方程式(4.1-2)，得到

$$\begin{aligned}&\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2}[E - V(r)] \\ &= -\frac{1}{Y}[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}] \\ &= \text{常数}\ \lambda\end{aligned} \tag{4.1-5}$$

它化为两个方程：角向方程

$$\begin{aligned}&-\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial Y(\theta,\varphi)}{\partial\theta}) - \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y(\theta,\varphi)}{\partial\phi^2} \\ &= \lambda Y(\theta,\varphi)\end{aligned} \tag{4.1-6}$$

和径向方程

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}(r^2\frac{\mathrm{d}R(r)}{\mathrm{d}r}) + [\frac{2\mu}{\hbar^2}(E - V(r)) - \frac{\lambda}{r^2}]R(r) = 0 \tag{4.1-7}$$

可以看出，角向函数 $Y(\theta,\varphi)$满足的方程式(4.1-6)与粒子所处中心势场 $V(r)$的具体形式无关，它正是角动量的平方算符 $\hat{L}^2$ 的本征值方程式(3.3-43)。要求角向函数满足波函数的三个标准条件，就得到角向方程式(4.1-6)中常数 λ 的允许取值为

$$\lambda = l(l+1),\qquad l = 0,1,2,\cdots \tag{4.1-8}$$

角向函数 $Y(\theta,\varphi)$则是球谐函数式(3.3-45)：

$$Y_{l,m}(\theta,\varphi) = N_{lm}P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi},$$

$$l = 0,1,2,\cdots; \qquad m = 0,\pm 1,\cdots,\pm l \qquad (4.1\text{-}9)$$

式中，N_{lm}是归一化常数，它使得角向函数在全立体角中已经归一化：

$$\int |Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2 \mathrm{d}\Omega = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2 \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi = 1$$

$$(4.1\text{-}10)$$

l 和 m 分别称为角量子数和磁量子数。在原子物理学中，将 $l=0$，1，2，3，4，5…的态分别称为 s，p，d，f，g，h…态。粒子在任意的中心力场中运动，定态波函数的角向函数都取球谐函数。在§3.3式(3.3-58)中已经列出了几个低 l 和 m 值的球谐函数的具体表示式。

4.1-2 径向方程，径向函数和体系的能量

体系定态薛定谔方程的解式(4.1-4)中的径向函数 $R(r)$满足径向方程式(4.1-7)。将 λ 的允许取值式(4.1-8)代入后，径向方程可写成

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R_{E,l}(r)}{\mathrm{d}r}\right) + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2}(E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]R_{E,l}(r)$$

$$= 0, \qquad l = 0,1,2,3\cdots \qquad (4.1\text{-}11)$$

可见，径向函数由粒子所处中心势场 $V(r)$的具体形式决定，与定态能量 E 相对应，并且与角量子数 l 有关，但是与磁量子数 m 无关。由具体给定的中心势场 $V(r)$，求解径向方程式(4.1-11)，并且要求径向函数满足波函数的三个标准条件，就可以得到满足物理要求的径向函数 $R_{E,l}(r)$，同时得到相应的定态能量 E。能量 E 一般来说也与角量子数 l 有关，但肯定与磁量子数 m 无关。

通常，作替换

$$R_{E,l}(r) = \frac{u_{E,l}(r)}{r} \qquad (4.1\text{-}12)$$

代入方程式(4.1-11)，则函数 $u_{E,l}(r)$ 满足方程

$$\frac{\mathrm{d}^2u_{E,l}(r)}{\mathrm{d}r^2}+\frac{2\mu}{\hbar^2}\{E-[V(r)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}]\}u_{E,l}(r)=0,$$

$$l=0,1,2\cdots \qquad (4.1\text{-}13)$$

它形式上相似于粒子在一维有效势场

$$V_{eff}(x)=\begin{cases}V(x)+\dfrac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu x^2}, & x\geqslant 0\\ \infty, & x<0\end{cases} \qquad (4.1\text{-}14)$$

中运动的定态薛定谔方程。在方程式(4.1-13)中，$\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$项称为离心势垒，由粒子的角向运动引起，用角量子数 l 表征，总是正定的，并且 l 越大势垒越高。因此，方程中体系的定态能量 E 若仅对 l 取 0,1,2,3…各个不同的值而言，可以断定以 $l=0$ 的能级为最低，随 l 增大而增高。

4.1-3 束缚定态的能级和波函数

倘若粒子被中心力场束缚在空间有限的范围内运动，即如果势能 $V(r)$ 在 $r\to\infty$ 处的值大于体系的定态能量 E 的值，使得定态波函数

$$\psi_E(\boldsymbol{r})\xrightarrow[|\boldsymbol{r}|\to\infty]{}0$$

则体系的这种定态为束缚定态。例如，氢原子是原子内的电子在核的库仑力场中运动的体系。电子所处的势场

$$V(r)=-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}$$

在 $r\to\infty$ 处 $V(r)=0$。因此，体系的能量值小于零所相应的定态都是束缚定态。反之，能量值大于零所相应的定态都是自由定态，是氢原子电离后成为(H^++e^-)体系的状态。

对于体系的束缚定态，要求其径向函数 $R_{E,l}(r)$ 在 $r\to\infty$ 处的值为零。径向方程式(4.1-11)中固定角量子数 l 的值后，能量 E 只允许取一系列分立的值，才能保证径向函数满足波函数的三个标

准条件并且在$r\to\infty$处的值为零。能量的这一系列分立的允许取值$\{E_{n_r}\}$用所谓径向量子数n_r的不同值($n_r=1,2,3\cdots$)来区分。这样,体系束缚定态的能级必定形成分立谱,每一能级是由径向量子数n_r和角量子数l的一组数共同表征的,记为$E_{n_r,l}$。

相应地,体系束缚定态的径向函数记为$R_{n_r,l}(r)$。由式(4.1-12)和方程式(4.1-13),对照粒子一维运动的束缚定态情况可知,束缚定态的径向函数都是实函数。束缚定态的波函数由式(4.1-4)写成

$$\begin{aligned}&\psi_{n_r lm}(\boldsymbol{r}) = R_{n_r l}(r)Y_{lm}(\theta,\phi),\\&n_r = 1,2,3,\cdots,\\&l = 0,1,2,3,\cdots,\\&m = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\cdots,\ \pm l\end{aligned} \tag{4.1-15}$$

由径向量子数n_r、角量子数l和磁量子数m共三个量子数来表征。归一化表示式为

$$\begin{aligned}&\int|\psi_{n_r lm}(\boldsymbol{r})|^2\mathrm{d}\tau\\&=\int_0^\infty R_{n_r l}^2(r)r^2\mathrm{d}r\int_0^\pi\int_0^{2\pi}|Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi = 1\end{aligned} \tag{4.1-16}$$

注意到角向函数$Y_{lm}(\theta,\varphi)$是已经归一化的[见式(4.1-10)],故粒子束缚定态的径向函数要求满足所谓“径向归一化”条件

$$\int_0^\infty R_{n_r l}^2(r)r^2\mathrm{d}r = 1 \tag{4.1-17}$$

它与角向函数归一化的式(4.1-10)共同实现束缚定态波函数的归一化式(4.1-16)。

体系的束缚能级有简并。每一能级$E_{n_r l}$相应有$2l+1$个不同的束缚定态$\psi_{n_r lm}(\boldsymbol{r})$,$m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l$,即能级$E_{n_r l}$对磁量子数$m$简并,有$2l+1$度简并。因此,仅由体系的能量并不能确定一个定态波函数。粒子在中心力场中运动,这里实际上是选取了三个守恒量即能量、角动量的平方和角动量的z分量以构成一个力学量

完全集合，由它的量子数的一组值(n_r, l, m)共同来确定体系的一个束缚定态波函数——为$\hat{H}$、$\hat{L}^2$和$\hat{L}_z$共同的一个本征函数。

将宇称算符$\hat{P}$作用于束缚定态波函数式(4.1-15)上，注意到式(3.3-71)，有

$$\begin{aligned}\hat{P}\psi_{n_r lm}(\boldsymbol{r}) &= R_{n_r l}(r)(-1)^l Y_{lm}(\theta,\varphi) \\ &= (-1)^l \psi_{n_r lm}(\boldsymbol{r})\end{aligned} \qquad (4.1\text{-}18)$$

表明体系的定态$\psi_{n_r lm}(\boldsymbol{r})$还有确定的宇称$(-1)^l$。

4.1-4 粒子坐标取值的几率密度及几率流密度

体系在束缚定态$\psi_{n_r lm}(\boldsymbol{r})$下，粒子坐标取值的几率密度$\rho_{n_r lm}(\boldsymbol{r})$为

$$\rho_{n_r lm}(\boldsymbol{r}) = |\psi_{n_r lm}(\boldsymbol{r})|^2 \qquad (4.1\text{-}19)$$

而在点$\boldsymbol{r}$附近体积元$\mathrm{d}\tau$内粒子出现的几率为

$$\begin{aligned}\rho_{n_r lm}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\tau &= |\psi_{n_r lm}(\boldsymbol{r})|^2 r^2 \mathrm{d}r \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi \\ &= R^2_{n_r l}(r) r^2 \mathrm{d}r |Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2 \mathrm{d}\Omega\end{aligned} \qquad (4.1\text{-}20)$$

由此可知，粒子坐标取值的几率分布与径向坐标r及角θ有关，但是与角φ无关，即相对于极轴是对称的。

粒子的几率流密度$\boldsymbol{j}$由§2.3中的式(2.3-14)所示，式中梯度算符∇在球极坐标系的表示式为

$$\nabla = \boldsymbol{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \boldsymbol{e}_\theta \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta} + \boldsymbol{e}_\varphi \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \varphi} \qquad (4.1\text{-}21)$$

粒子在束缚定态$\psi_{n_r lm}(\boldsymbol{r})$下，由于波函数$\psi_{n_r lm}(\boldsymbol{r})$式(4.1-15)中的$R_{n_r l}(r)$和$P_l^m(\cos\theta)$都是实函数，故几率流密度的分量

$$j_r = j_\theta = 0 \qquad (4.1\text{-}22)$$

只有$j_\varphi \neq 0$，它等于

$$\begin{aligned}j_\varphi(\boldsymbol{r}) = \frac{\hbar}{2\mu i}\Big[&\psi^*_{n_r lm}(\boldsymbol{r})\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi_{n_r lm}(\boldsymbol{r}) \\ &- \psi_{n_r lm}(\boldsymbol{r})\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi^*_{n_r lm}(\boldsymbol{r})\Big]\end{aligned}$$

$$=\frac{m\hbar}{\mu}\frac{|\psi_{n_r lm}(\boldsymbol{r})|^2}{r\sin\theta} \tag{4.1-23}$$

是绕极轴的环几率流密度。可以看出，$j_\varphi(r)$与角φ无关，但随径向坐标r和角θ而变化。

4.1-5 例:无限深球方势阱和粒子自由运动

例 4.1-1 无限深球方势阱。

质量为μ的粒子束缚在半径为a的球形匣子中，相当于在无限深球方势阱

$$V(r)=\begin{cases}0, & r\leqslant a\\ \infty, & r>a\end{cases} \tag{4.1-24}$$

中运动。体系仅有束缚定态。定态的径向函数在$r>a$区域恒为零，在$0\leqslant r\leqslant a$区域满足径向方程式(4.1-11)

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R(r)}{\mathrm{d}r}\right)+\left[\frac{2\mu E}{\hbar^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R(r)=0,$$

$$l=0,1,2,3,\cdots,\qquad 0\leqslant r\leqslant a \tag{4.1-25}$$

记

$$k=\frac{(2\mu E)^{1/2}}{\hbar} \tag{4.1-26}$$

并作替换

$$R(r)=\frac{u(r)}{r^{1/2}} \tag{4.1-27}$$

则方程式(4.1-25)化为

$$\frac{\mathrm{d}^2u(r)}{\mathrm{d}r^2}+\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}u(r)}{\mathrm{d}r}+\left[k^2-\frac{(l+1/2)^2}{r^2}\right]u(r)=0,$$

$$l=0,1,2,3,\cdots,\qquad 0\leqslant r\leqslant a \tag{4.1-28}$$

方程的解为贝塞尔函数

$$u(r)=C_1\mathrm{J}_{l+1/2}(kr)+C_2\mathrm{J}_{-(l+1/2)}(kr),$$

$$l=0,1,2,3,\cdots,\qquad 0\leqslant r\leqslant a \tag{4.1-29}$$

要求径向函数$R(r)$满足波函数的三个标准条件。$R(r)$在$r=0$

点须有限导致要求 $u(r)=0$，故 $C_2=0$。因此，径向函数为

$$R(r)=\begin{cases}C_1\dfrac{1}{r^{1/2}}J_{l+1/2}(kr)=N\mathrm{j}_l(kr), & 0\leqslant r\leqslant a\\ 0, & r>a,\end{cases}$$

$$l=0,1,2,3,\cdots \qquad (4.1\text{-}30)$$

式中，j_l 为球贝塞尔函数，其微分表示式为

$$\mathrm{j}_l(\xi)=(-1)^l\xi^l\left(\frac{1}{\xi}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\right)^l\left(\frac{\sin\xi}{\xi}\right) \qquad (4.1\text{-}31)$$

N 是径向归一化常数，它使 $R(r)$ 满足径向归一化条件式(4.1-17)。$R(r)$ 在 $r=a$ 点须连续，则

$$R(a)=N\mathrm{j}_l(ka)=0 \qquad (4.1\text{-}32)$$

记 $k_{n_r,l}a$ 是上面方程的第 n_r 个根，$n_r=1,2,3,\cdots$，其中不计入 $ka=0$ 这个根，由式(4.1-26)就得到体系的能谱是

$$E_{n_rl}=\frac{\hbar^2}{2\mu}k^2_{n_r,l}, \qquad \begin{matrix}n_r=1,2,3,\cdots\\ l=0,1,2,3,\cdots\end{matrix} \qquad (4.1\text{-}33)$$

其中，对于 $l=0$ 的能级，由 $\mathrm{j}_0(kr)=\dfrac{\sin(kr)}{kr}$，可知方程式(4.1-32)的根 $k_{n_r,0}a=n_r\pi$，$n_r=1,2,3,\cdots$，故有

$$E_{n_r0}=\frac{\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2}n_r^2, \qquad n_r=1,2,3,\cdots \qquad (4.1\text{-}34)$$

体系的定态波函数

$$\psi_{n_rlm}(r)=R_{n_rl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

$$=\begin{cases}N_{n_rl}\mathrm{j}_l(k_{n_rl}r)Y_{lm}(\theta,\varphi), & 0\leqslant r\leqslant a,\\ 0, & r>a,\end{cases}$$

$$n_r=1,2,3,\cdots,$$

$$l=0,1,2,3,\cdots,$$

$$m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l \qquad (4.1\text{-}35)$$

利用式(4.1-17)具体计算，可得上式中的径向归一化常数 N_{n_rl} 为

$$N_{n_rl}=\left[-\frac{2}{a^3\mathrm{j}_{l-1}(k_{n_r,l}a)\mathrm{j}_{l+1}(k_{n_r,l}a)}\right]^{1/2} \qquad (4.1\text{-}36)$$

例 4.1-2 粒子自由运动。

自由粒子所处的势场取为 $V(r)\equiv 0$。体系的定态全是自由定态。径向函数满足方程

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}(r^2\frac{\mathrm{d}R(r)}{\mathrm{d}r})+[\frac{2\mu E}{\hbar^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}]R(r)=0,$$

$$l=0,1,2,3,\cdots,\qquad 0\leqslant r<\infty \tag{4.1-37}$$

由例 4.1-1 的讨论可知，若记

$$k=\frac{(2\mu E)^{1/2}}{\hbar} \tag{4.1-38}$$

方程的满足波函数标准条件的解是

$$R_{kl}(r)=N\mathrm{j}_l(kr),\qquad 0\leqslant r<\infty \tag{4.1-39}$$

为球贝塞尔函数，式中 k 可取任意正实数值。因此，由式(4.1-38)可知自由粒子的能量允许取值为

$$E_k=\frac{\hbar^2k^2}{2\mu},\qquad 0<k<\infty \tag{4.1-40}$$

即允许为所有正实数，表明能谱是取值遍及区域$(0,\infty)$的连续谱。相应的定态波函数是

$$\psi_{klm}(\boldsymbol{r})=N\mathrm{j}_l(kr)Y_{lm}(\theta,\varphi),$$

$$0<k<\infty,\qquad l=0,1,2,3,\cdots,\infty,$$

$$m=0,\pm 1,\pm 2,\cdots,\pm l \tag{4.1-41}$$

由于能量 E_k 式(4.1-40)仅由数 k 表征，与量子数 l 和 m 无关，故有无限大的简并度，这是自由粒子所处的势场 $V(r)\equiv 0$ 具有极高的对称性的缘故。按照上面的讨论，自由粒子能量为 E_k 的一个定态波函数是取体系的一个力学量完全集合$\{\hat{H},\hat{L}^2,\hat{L}_z\}$的一组取值$(E_k,l(l+1)\hbar^2,m\hbar)$共同来确定的，为 $\psi_{k,l,m}(\boldsymbol{r})$式(4.1-41)。自由粒子在定态 $\psi_{k,l,m}(\boldsymbol{r})$下，在空间点 $\boldsymbol{r}$ 出现的几率密度为

$$\rho_{klm}(\boldsymbol{r})=|\psi_{klm}(\boldsymbol{r})|^2$$

$$=N^2\mathrm{j}_l^2(kr)[P_l^m(\cos\theta)]^2 \tag{4.1-42}$$

与径向坐标 r 及角 θ 有关，而与角 φ 无关，几率分布相对于极轴是

对称的。粒子的几率流密度只有 j_φ 分量不等于零，由式(4.1-23)可知为

$$j_\varphi = \frac{m\hbar}{\mu}\frac{|\psi_{klm}(\boldsymbol{r})|^2}{r\sin\theta}$$

$$= \frac{m\hbar}{\mu}N^2\frac{\mathrm{j}_l^2(kr)[P_l^m(\cos\theta)]^2}{r\sin\theta} \tag{4.1-43}$$

是绕极轴的环流密度。

但是如果按照以前的讨论，自由粒子能量为 $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} = \frac{p^2}{2\mu}$ 的一个定态波函数是取体系的另一个力学量完全集合 $\{\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z\}$ 的一组取值 (p_x, p_y, p_z) 共同来确定的，它为平面波波函数

$$\psi_{p_x p_y p_z}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\exp\left[\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_y y + p_z z)\right]$$

$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\mathrm{e}^{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar},$$

$$-\infty < p_x, p_y, p_z < \infty \tag{4.1-44}$$

显然，能量 E_k 有无限大的简并度。而自由粒子在定态 $\psi_{p_x p_y p_z}(\boldsymbol{r})$ 下，在空间点 $\boldsymbol{r}$ 出现的几率密度

$$\rho_{p_x p_y p_z}(\boldsymbol{r}) = |\psi_{p_x p_y p_z}(\boldsymbol{r})|^2$$

$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \tag{4.1-45}$$

是常量，表明粒子在空间各点出现的几率分布是均匀的。利用式(2.3-14)，粒子的几率流密度可直接算得为

$$j_x = \frac{p_x}{\mu}, \qquad j_y = \frac{p_y}{\mu}, \qquad j_z = \frac{p_z}{\mu}$$

即

$$\boldsymbol{j} = \frac{\boldsymbol{p}}{\mu} \tag{4.1-46}$$

它系沿粒子确定的动量 $\boldsymbol{p}$ 的方向流动。

自由粒子的定态波函数组 $\{\psi_{p_x p_y p_z}(x, y, z)\}$ 和 $\{\psi_{klm}(r, \theta, \varphi)\}$ 分别都形成完备组，在体系运动状态波函数张成的黑伯特空间中都

可以作为基函数组。对应于能量为同一个值 $E_k=\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}=\frac{p^2}{2\mu}$（动量 $p=\hbar k$ 的大小固定）的定态波函数组 $\{\psi_{p_x p_y p_z}(x,y,z)\}$ 和 $\{\psi_{klm}(r,\theta,\varphi)\}$ 在能量 E_k 简并的黑伯特子空间中也都分别形成完备组，都可以作为基函数组。两个基函数组之间有一定的相互变换关系。例如，有

$$\begin{aligned} e^{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar} &= e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \\ &= \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} C_{lm}(\boldsymbol{k})j_l(kr)Y_{lm}(\theta,\varphi) \end{aligned} \tag{4.1-47}$$

可以求出式中的诸展开系数 $\{C_{lm}(\boldsymbol{k})\}$。上式左边取 $\boldsymbol{k}$ 的方向为极轴方向，有 $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}=e^{ikr\cos\theta}$，与角 φ 无关，故上式右边只有 $m=0$ 的一项有贡献。事实上，粒子沿极轴方向运动，角动量没有沿极轴的分量。因而，上式可写成

$$\begin{aligned} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} &= e^{ikr\cos\theta} \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} A_l j_l(kr)P_l(\cos\theta) \end{aligned} \tag{4.1-48}$$

记式中 $\cos\theta=\xi$，再对上式左右两边作运算 $\int_{-1}^{+1}d\xi P_{l'}(\xi)$，并且利用勒让德多项式的正交归一化关系

$$\int_{-1}^{+1} P_{l'}(\xi)P_l(\xi)d\xi = \frac{2}{2l+1}\delta_{l'l} \tag{4.1-49}$$

有

$$\int_{-1}^{+1} e^{ikr\xi}P_l(\xi)d\xi = A_l\frac{2}{2l+1}j_l(kr)$$

上式右边中

$$j_l(kr) \xrightarrow[r\to\infty]{} \frac{\sin(kr-\frac{l\pi}{2})}{kr} \tag{4.1-50}$$

上式左边反复作分部积分，有

$$\int_{-1}^{+1} e^{ikr\xi}P_l(\xi)d\xi = \frac{1}{ikr}\left[e^{ikr\xi}P_l(\xi)\right]_{-1}^{+1}$$

$$-\frac{1}{ikr}\left\{\frac{1}{ikr}\left[e^{ikr\xi}\frac{dP_l(\xi)}{d\xi}\right]_{-1}^{+1}-\frac{1}{ikr}\int_{-1}^{+1}e^{ikr\xi}\frac{d^2P_l(\xi)}{d\xi^2}d\xi\right\}$$

$$\xrightarrow[r\to\infty]{}\frac{1}{ikr}[e^{ikr}(+1)^l-e^{-ikr}(-1)^l]$$

$$=i^l\frac{2}{kr}\sin(kr-\frac{l\pi}{2})$$

式中用到$P_l(\pm1)=(\pm1)^l$。比较两边，得$A_l=i^l(2l+1)$，因此得到

$$e^{ik\cdot r}=e^{ikr\cos\theta}$$
$$=\sum_{l=0}^{\infty}i^l(2l+1)j_l(kr)P_l(\cos\theta) \tag{4.1-51}$$

再利用球谐函数$Y_{lm}(\theta,\varphi)$的加法定理

$$\frac{4\pi}{2l+1}\sum_{m=-l}^{l}Y_{lm}^*(\theta_1,\varphi_1)Y_{lm}(\theta_2,\varphi_2)=P_l(\cos\theta) \tag{4.1-52}$$

式中θ是两个单位矢量$\boldsymbol{n}_1=(1,\theta_1,\varphi_1)$与$\boldsymbol{n}_2=(1,\theta_2,\varphi_2)$之间的夹角。最后，式(4.1-47)可写成

$$e^{ip\cdot r/\hbar}=e^{ik\cdot r}$$
$$=\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}4\pi i^l j_l(kr)Y_{lm}^*(\theta_k,\varphi_k)Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{4.1-53}$$

即展开系数$C_{lm}(k)=4\pi i^l Y_{lm}^*(\theta_k,\varphi_k)$。上式表明，自由粒子能量为$E_k$的一个定态平面波波函数可以视为系由$k$值固定的诸定态波函数$\{j_l(kr)Y_{lm}(\theta,\phi)\}$式(4.1-41)线性叠加而成。由于在叠加式中，$j_l(kr)$是球贝塞尔函数，它在$r\to\infty$处的渐近形式为式(4.1-50)表示球面波，因而式(4.1-53)实际上是自由粒子的一个定态平面波波函数写成由同一k值的诸定态球面波波函数叠加构成的表示式。

§4.2 库仑场；氢原子

本节应用量子力学来描述氢原子。这是最简单的原子，由电荷数$Z=1$的原子核（普通氢核即质子）和核外一个电子组成。它的

薛定谔方程可以严格求解，从而对它的一些主要特征可以精确定量地给出说明。另外，对它的理论研究还是探求复杂原子及分子结构的基础。

4.2-1 将两体问题归结为一个电子在库仑场中运动问题

氢原子是由原子核和核外一个电子组成的二粒子体系。记核和电子的质量分别为 m_1 和 m_2，坐标分别为 $\boldsymbol{r}_1$ 和 $\boldsymbol{r}_2$，两者通过静电库仑场相互作用而联系，势能算符为

$$V(|\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1|)=-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1|} \tag{4.2-1}$$

体系的哈密顿算符为

$$\begin{aligned}\hat{H}&=\frac{\hat{\boldsymbol{p}}_1^2}{2m_1}+\frac{\hat{\boldsymbol{p}}_2^2}{2m_2}+V(|\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1|)\\&=-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla^2-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1|}\end{aligned} \tag{4.2-2}$$

定态薛定谔方程是

$$\begin{aligned}&\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1|}\right]\Psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\\&\qquad=E_{总}\,\Psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\end{aligned} \tag{4.2-3}$$

方程中 $E_{总}$ 是体系的总能量。引入质心坐标 $\boldsymbol{R}$ 和相对坐标 $\boldsymbol{r}$，为

$$\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1,\qquad \boldsymbol{R}=\frac{m_1\boldsymbol{r}_1+m_2\boldsymbol{r}_2}{m_1+m_2} \tag{4.2-4}$$

其直角坐标系分量分别记为(x,y,z)和(X,Y,Z)。又引入体系的总质量 M 和电子的折合质量 μ（又称为约化质量），为

$$M=m_1+m_2,\qquad \mu=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2} \tag{4.2-5}$$

直接推演可得

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2=-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\boldsymbol{R}}^2-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 \tag{4.2-6}$$

式中

$$\nabla_R^2 = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2},$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \qquad (4.2\text{-}7)$$

于是，方程式(4.2-3)化为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}\right)\Psi(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r}) = E_{总}\Psi(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r}) \qquad (4.2\text{-}8)$$

将方程分离变量，令

$$\Psi(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r}) = \phi(\boldsymbol{R})\psi(\boldsymbol{r}) \qquad (4.2\text{-}9)$$

代入方程式(4.2-8)，有

$$\frac{-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\phi(\boldsymbol{R})}{\phi(\boldsymbol{R})} = E_{总} - \frac{\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}\right)\psi(\boldsymbol{r})}{\psi(\boldsymbol{r})} = 常量\ E_c \qquad (4.2\text{-}10)$$

它可化为两个方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\phi(\boldsymbol{R}) = E_c\phi(\boldsymbol{R}) \qquad (4.2\text{-}11)$$

和

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}\right)\psi(\boldsymbol{r}) = (E_{总} - E_c)\psi(\boldsymbol{r}) \equiv E\psi(\boldsymbol{r}) \qquad (4.2\text{-}12)$$

方程式(4.2-11)描述氢原子质心的自由运动，E_c 是原子的质心自由运动的能量，这一方面运动与原子的内部结构无关，故这里不予考虑。方程式(4.1-12)描述氢原子内部电子与核的相对运动，$E = E_{总} - E_c$ 是原子内部相对运动的能量，这正是我们想探求的问题，下面要求解的就是这个方程。这是一个质量取为折合质量 μ[由式(4.2-5)所示]的电子在静电库仑势场

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r} \qquad (4.2\text{-}13)$$

中运动的定态薛定谔方程。方程满足物理条件的解描述氢原子内

部运动的定态。

4.2-2 氢原子束缚定态的径向方程；能级和波函数

一个质量为 μ 的电子在库仑势场 $V(r)$ 式(4.2-13)中运动，体系定态的径向函数 $R(r)$ 满足方程式(4.1-11)

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R_{El}(r)}{\mathrm{d}r}\right)+\left[\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{r}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R_{El}(r)=0,\quad l=0,1,2,3,\cdots \tag{4.2-14}$$

方程中，E 是体系的能量。能量 $E<0$ 相应的定态是氢原子内部运动的束缚定态，指电子被束缚在原子内的运动定态；而 $E>0$ 相应的定态是这个体系的自由定态，指电子从原子内电离出来后的运动定态。本节限于考察前一种定态，以下的讨论中设 $E<0$。

下面求解径向方程式(4.2-14)。记

$$\beta=\frac{(-8\mu E)^{1/2}}{\hbar},\qquad E<0 \tag{4.2-15}$$

和

$$\zeta=\frac{2\mu e^2}{4\pi\epsilon_0\beta\hbar^2}=\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar}\left(-\frac{\mu}{2E}\right)^{1/2} \tag{4.2-16}$$

并且作变换

$$R_{El}(r)=\frac{u_{El}(r)}{r},\qquad \rho=\beta r \tag{4.2-17}$$

代入方程式(4.2-14)，则 u_{El} 满足方程

$$\frac{\mathrm{d}^2u_{El}(\rho)}{\mathrm{d}\rho^2}+\left[-\frac{1}{4}+\frac{\zeta}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]u_{El}(\rho)=0,$$
$$0\leqslant\rho<\infty,\qquad l=0,1,2,3,\cdots \tag{4.2-18}$$

首先考察这个方程的渐近行为。在 $\rho\to\infty$ 处，方程近似为

$$\frac{\mathrm{d}^2u(\rho)}{\mathrm{d}\rho^2}-\frac{1}{4}u(\rho)=0$$

它的解是 $u(\rho)=\mathrm{e}^{\pm\rho/2}$，其中 $u(\rho)=\mathrm{e}^{+\rho/2}$ 不满足波函数的有限性条

件，故当 $\rho\to\infty$时，有 $u(\rho)\sim e^{-\rho/2}$。又在 $\rho=0$ 附近，方程可近似写成

$$\frac{d^2u(\rho)}{d\rho^2}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}u(\rho)=0$$

其解是 $u(\rho)=\rho^{l+1}$和 ρ^{-l}，由于 l 取值为 0,1,2,3,…，ρ^{-l}不满足波函数的有限性条件，故当 $\rho\to 0$ 有 $u(\rho)\sim\rho^{l+1}$。综合起来，可将方程式(4.2-18)的解写为

$$u_{El}(\rho)=e^{-\rho/2}\rho^{l+1}f(\rho) \qquad (4.2\text{-}19)$$

代回方程，得到 $f(\rho)$满足如下方程

$$\rho\frac{d^2f(\rho)}{d\rho^2}+[2(l+1)-\rho]\frac{df(\rho)}{d\rho}+[\zeta-(l+1)]f(\rho)=0 \qquad (4.2\text{-}20)$$

方程的解取幂级数形式

$$f(\rho)=\sum_{\nu=0}^{\infty}C_\nu\rho^\nu,\qquad C_0\neq 0 \qquad (4.2\text{-}21)$$

代回方程，有

$$\sum_{\nu=0}^{\infty}\{[\nu(\nu+1)+2(l+1)(\nu+1)]C_{\nu+1}+[\zeta-(l+1)-\nu]C_\nu\}\rho^\nu=0$$

可知式(4.2-21)中的诸展开系数$\{C_\nu\}$满足递推关系

$$C_{\nu+1}=\frac{\nu+(l+1)-\zeta}{(\nu+1)(\nu+2l+2)}C_\nu \qquad (4.2\text{-}22)$$

上面式(4.2-17)、(4.2-19)、(4.2-21)及式(4.2-22)给出体系径向方程式(4.2-14)的一个解。

倘若函数 $f(\rho)$式(4.2-21)是无穷级数，则由式(4.2-22)可知

$$\frac{C_{\nu+1}}{C_\nu}\xrightarrow[\nu\to\infty]{}\frac{1}{\nu} \qquad (4.2\text{-}23)$$

由于级数

$$e^\rho=1+\rho+\frac{1}{2!}\rho^2+\cdots+\frac{1}{\nu!}\rho^\nu+\cdots$$

也有

$$\frac{\frac{1}{(\nu+1)!}}{\frac{1}{\nu!}} \xrightarrow[\nu\to\infty]{} \frac{1}{\nu}$$

故函数 $f(\rho)$ 式(4.2-21)在 $\rho\to\infty$ 处的行为与函数 e^{ρ} 的相同。可见径向方程式(4.2-14)的解

$$R = \frac{u}{r} \sim \frac{1}{\rho}e^{-\rho/2}\rho^{l+1}f(\rho) \xrightarrow[\rho\to\infty]{} e^{-\rho/2}\rho^{l}e^{\rho}$$

在 $\rho\to\infty$ 处发散，不满足波函数的有限性条件。因此，必须将无穷级数 $f(\rho)$ 式(4.2-21)中断成为一个最高幂次为 n_r($n_r=0,1,2,3,\cdots$)的多项式。这只要取式(4.2-21)中 $C_{n_r}\neq 0$ 而 $C_{n_r+1}=0$，即在式(4.2-22)中令

$$n_r + (l+1) - \zeta = 0, \qquad n_r = 0,1,2,3,\cdots \tag{4.2-24}$$

于是得到体系在能量 $E<0$ 的情况下，径向方程式(4.2-14)的满足物理条件的解为

$$R_{n_r,l}(r) = N_{n_r,l}e^{-\beta r/2}(\beta r)^l\sum_{\nu=0}^{n_r}C_\nu(\beta r)^\nu \tag{4.2-25}$$

由数学分析可知，方程的另外一个解在 $r=0$ 点发散，肯定不能满足波函数的有限性条件，因此弃去。

对于体系的能量 $E<0$ 的情况，由式(4.2-24)和式(4.2-16)直接得

$$\begin{aligned} E &= -\frac{\mu e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 2\hbar^2\zeta^2} \\ &= -\frac{\mu e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 2\hbar^2(n_r+l+1)^2} \end{aligned} \tag{4.2-26}$$

记

$$n_r + l + 1 = n$$

因为 $\quad n_r=0,1,2,3\cdots, \qquad l=0,1,2,3\cdots$

所以 $\quad n=1,2,3,4\cdots \qquad (4.2\text{-}27)$

式中的 n 称为主量子数或能量量子数。于是体系束缚定态的能级($E<0$)可表示为

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2}, \qquad n = 1,2,3,\cdots,\infty \quad (4.2\text{-}28)$$

这就是氢原子内部电子与核相对运动的能级表示式,E_n 通常称为是氢原子的能级。这个结果与§1.5 中所述的玻尔氢原子量子论所得到的结果式(1.5-40)完全一致。利用玻尔半径 a_0 式(1.5-29)和经修正的玻尔半径 a_μ 式(1.5-41)

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0.529 \times 10^{-10}\ \text{米}, \qquad a_\mu = \frac{m}{\mu}a_0 \quad (4.2\text{-}29)$$

式中 m 是电子的质量,E_n 式(4.2-28)可以改写成

$$E_n = -\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)2a_\mu n^2}, \qquad n = 1,2,3,\cdots,\infty \quad (4.2\text{-}30)$$

再引入精细结构常数 α,定义为

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c} \simeq \frac{1}{137} \quad (4.2\text{-}31)$$

后面会再提及这个量,于是 E_n 式(4.2-28)还可以改写成

$$E_n = -\frac{1}{2}\mu c^2\frac{\alpha^2}{n^2}, \qquad n = 1,2,3,\cdots,\infty \quad (4.2\text{-}32)$$

氢原子束缚定态能谱的主要特点有:$E_n<0$,这是由于氢原子内的电子是处于核的库仑吸引力场中;E_n 只依赖于主量子数 n,与角量子数 l 无关,这是因为库仑势场式(4.2-13)$-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}$ 比一般的中心势场 $V(r)$ 有更高的对称性;$E_n\sim\frac{1}{n^2}$,$n=1,2,3,\cdots,\infty$,表明氢原子有无限多个束缚能级,并且能级的分布不均匀,能量愈高则能级间距愈窄,这是由于核的库仑势场是长程势场,而在 $r=0$ 点是奇点。基态能量为

$$E_{\text{基}} = E_{n=1} = -13.6\ \text{电子伏特} \quad (4.2\text{-}33)$$

能级位置很低,显示出氢原子的基态相当稳定。$n=\infty$ 的能量为

$$E_{\infty} = 0 \tag{4.2-34}$$

它相应于氢原子发生电离的临界情况，因此氢原子的电离能等于13.6 电子伏特。氢原子的能级图如图 4.2-1 所示。由 E_n 式(4.2-28)出发得到的氢原子光谱理论规律与实验规律[其主要特征由广义巴耳末公式即式(1.5-9)描述]符合得很好，这说明量子力学理论描述氢原子是成功的。不过需指出，理论与实验之间仍然符合得不够完美，量子力学的氢原子理论还须进一步充实。这主要在以下几个方面：由相对论效应(包括动能的相对论效应、势能的相对论量子效应及自旋-轨道耦合效应)引起能级有精细结构；由原子核的有限质量和有限体积效应导致能级有超精细位移，由核的自旋作用引起能级有超精细分裂；以及由电子所处电磁场的零点涨落引起能级的兰姆位移，等。后面对这些问题将予以陆续讨论(其中，原子核的有限质量效应表现在应由折合质量替代电子的质量，使得氢原子的能级略微移高，这在上面已经作了论述)。

将 E_n 式(4.2-30)代入式(4.2-15)，有 $\beta=\frac{2}{na_\mu}$，故式(4.2-17)中变量 ρ 可写成

$$\rho = \frac{2}{na_\mu}r \tag{4.2-35}$$

代回式(4.2-25)，并且将式中的多项式 $\sum_{\nu=0}^{n_r} C_\nu\rho^\nu$ 改写成[注意到式(4.2-22)和式(4.2-24)、(4.2-27)]

$$\begin{aligned}\sum_{\nu=0}^{n_r} C_\nu\rho^\nu &= C_0\Big[1 - \frac{n-l-1}{1\,!\,(2l+2)}\rho \\ &\quad + \frac{(n-l-1)(n-l-2)}{2\,!\,(2l+2)(2l+3)}\rho^2 + \cdots + (-1)^{n-l-1} \\ &\quad \cdot \frac{(n-l-1)(n-l-2)\cdots 1}{(n-l-1)\,!\,(2l+2)(2l+3)\cdots(n+l)}\rho^{n-l-1}\Big] \\ &= -C_0\frac{(2l+1)\,!\,(n-l-1)\,!}{[(n+l)\,!\,]^2}\mathrm{L}_{n+l}^{2l+1}(\rho)\end{aligned} \tag{4.2-36}$$

式中

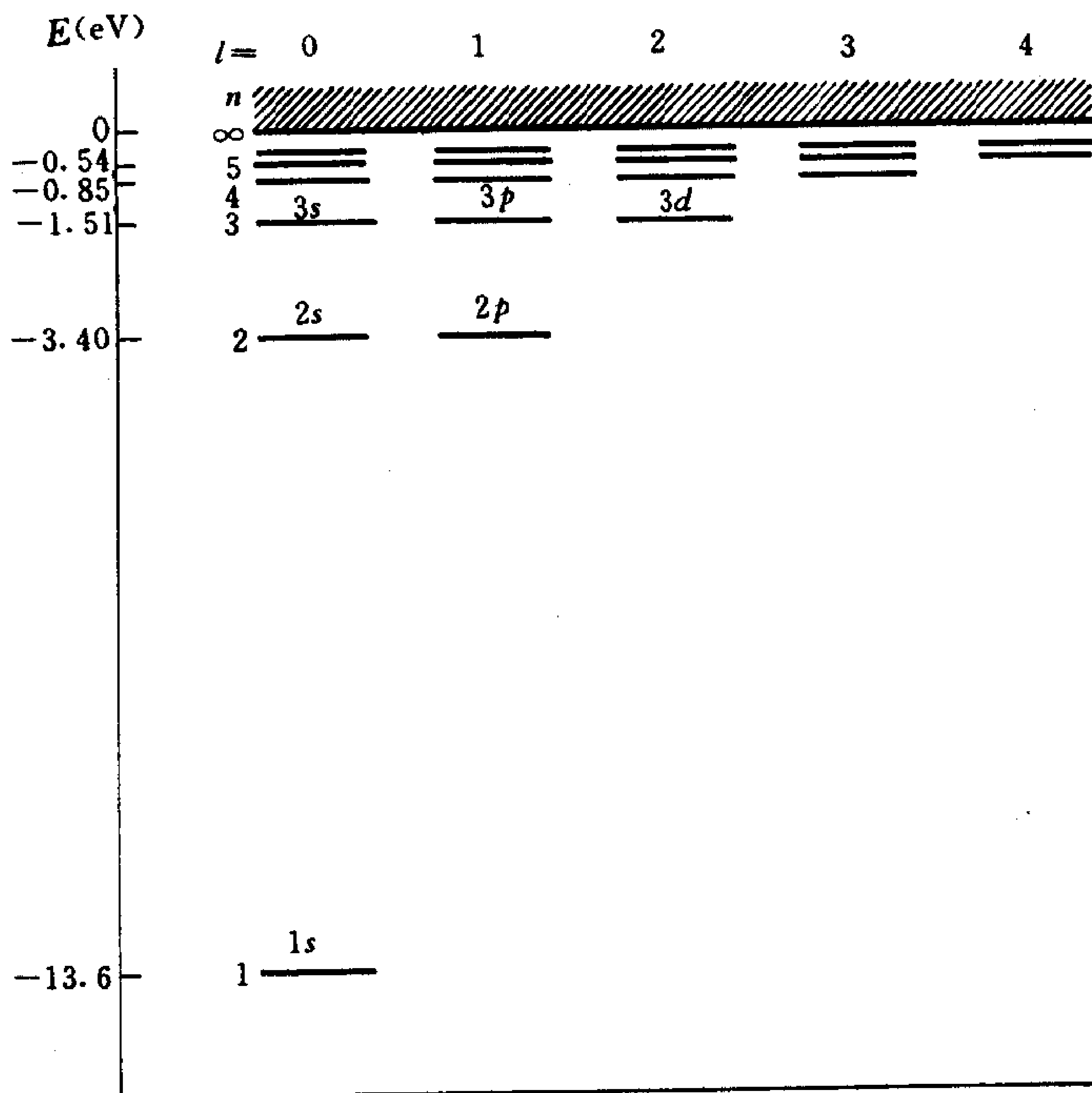


图 4.2-1 氢原子的能级图

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho)=\sum_{\nu=0}^{n-l-1}(-1)^{\nu+1}\cdot\frac{[(n+l)!]^2}{(n-l-1-\nu)!(2l+1+\nu)!\nu!}\rho^{\nu} \qquad (4.2\text{-}37)$$

称为缔合拉盖尔(E. N. Laguerre)多项式，其最高次幂为$(n+l)-(2l+1)=n-l-1$。缔合拉盖尔多项式的微分表示式为

$$L_p^q(\rho)=\frac{d^q}{d\rho^q}\left[e^{\rho}\frac{d^p}{d\rho^p}(\rho^p e^{-\rho})\right] \qquad (4.2\text{-}38)$$

其最高次幂为 $p-q$。$L_p^q(\rho)$满足方程

$$\left[\rho\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2}+(q+1-\rho)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}+(p-q)\right]L_p^q(\rho)=0 \tag{4.2-39}$$

这可以将 $L_p^q(\rho)$式(4.2-38)直接代入方程来验证。将这个方程式(4.2-39)对照方程式(4.2-20)及式(4.2-24)和式(4.2-27)可知,缔合拉盖尔多项式 $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$式(4.2-37)按式(4.2-38)写成微分形式为

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho)=\frac{\mathrm{d}^{2l+1}}{\mathrm{d}\rho^{2l+1}}\left[e^{\rho}\frac{\mathrm{d}^{n+l}}{\mathrm{d}\rho^{n+l}}(\rho^{n+l}e^{-\rho})\right] \tag{4.2-40}$$

于是,体系束缚定态(能量 $E_n<0$)的径向函数 $R_{n_r,l}(r)$式(4.2-25)最后写成

$$R_{nl}(r)=N_{nl}e^{-r/na_\mu}\left(\frac{2r}{na_\mu}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_\mu}\right),$$

$$n=1,2,3,\cdots,\qquad l=0,1,2,\cdots,n-1 \tag{4.2-41}$$

是实函数。式中,角量子数 l 的取值由式(4.2-27)可知为 $l=0,1,2,\cdots,n-1$;N_{nl} 是径向归一化常数,由径向归一化条件式(4.1-17):

$$\int_0^\infty R_{nl}^2(r)r^2\mathrm{d}r=1 \tag{4.2-42}$$

可算出,具体计算得到

$$N_{nl}=-\left\{\left(\frac{2}{na_\mu}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right\}^{1/2} \tag{4.2-43}$$

几个低 n 和 l 值的径向函数列出如下:

$$R_{10}(r)=\frac{2}{(a_\mu)^{3/2}}e^{-r/a_\mu},$$

$$R_{20}(r)=\frac{2}{(2a_\mu)^{3/2}}\left(1-\frac{r}{2a_\mu}\right)e^{-r/2a_\mu},$$

$$R_{21}(r)=\frac{1}{\sqrt{3}(2a_\mu)^{3/2}}\left(\frac{r}{a_\mu}\right)e^{-r/2a_\mu},$$

$$R_{30}(r)=\frac{2}{(3a_\mu)^{3/2}}\left(1-\frac{2r}{3a_\mu}+\frac{2r^2}{27a_\mu^2}\right)e^{-r/3a_\mu},$$

$$R_{31}(r)=\frac{4\sqrt{2}}{9(3a_\mu)^{3/2}}\left(1-\frac{r}{6a_\mu}\right)\left(\frac{r}{a_\mu}\right)e^{-r/3a_\mu},$$

$$R_{32}(r)=\frac{4}{27\sqrt{10}(3a_\mu)^{3/2}}\left(\frac{r}{a_\mu}\right)^2 e^{-r/3a_\mu} \qquad (4.2\text{-}44)$$

由此得到氢原子束缚定态（能量 $E_n<0$）的归一化波函数为

$$\begin{aligned}\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})&=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)\\&=N_{nl}e^{-r/na_\mu}\left(\frac{2r}{na_\mu}\right)^l \mathrm{L}_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_\mu}\right)\\&\quad\cdot N_{lm}\mathrm{P}_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi},\end{aligned}$$

$$n=1,2,3,\cdots,$$
$$l=0,1,2,\cdots,n-1,$$
$$m=0,\ \pm 1,\ \pm 2,\cdots,\ \pm l \qquad (4.2\text{-}45)$$

与能量 E_n 式(4.2-28)相对应，可知氢原子的第 n 个能级 E_n 对应有

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=n^2 \qquad (4.2\text{-}46)$$

个不同的束缚定态，表明能级 E_n 有 n^2 度简并。

4.2-3 氢原子内电子坐标取值的几率分布，角向分布和径向分布

氢原子内的一个电子在束缚定态 $\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})$ 下，在点 $\boldsymbol{r}$ 出现的几率密度为

$$\rho_{nlm}(\boldsymbol{r})=|\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})|^2 \qquad (4.2\text{-}47)$$

而在点 $\boldsymbol{r}$ 附近体积元 $d\tau$ 内出现的几率为

$$\begin{aligned}\rho_{nlm}(\boldsymbol{r})d\tau&=|\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})|^2 r^2 dr\sin\theta d\theta d\varphi\\&=R_{nl}^2(r)r^2dr|Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2 d\Omega\end{aligned} \qquad (4.2\text{-}48)$$

式中，波函数 $\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})$ 由式(4.2-45)所示。

引入电子坐标取值几率的角向分布函数 $W_{lm}(\theta,\varphi)$，定义为

$$
\begin{aligned}
W_{lm}(\theta,\varphi)\mathrm{d}\Omega &= \left[\int_0^{\infty} |\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})|^2 r^2 \mathrm{d}r\right]\sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi \\
&= |Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2 \mathrm{d}\Omega \\
&= N_{lm}^2 [P_l^m(\cos\theta)]^2 \mathrm{d}\Omega \qquad (4.2\text{-}49)
\end{aligned}
$$

式中用到电子的束缚定态波函数 $\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})$ 式(4.2-45)，已经对径向坐标 r 积分并且用到径向函数 $R_{nl}(r)$ 归一化的式(4.2-42)。$W_{lm}(\theta,\varphi)$ 表示氢原子内的电子在束缚定态 $\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})$ 下，在 (θ,φ) 方向上单位立体角内出现的总几率。由式(4.2-49)看出，它与角 φ 无关，但随角 θ 而变化(除电子在 s 态外)。根据球谐函数 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 式(3.3-45)和式(3.3-58)，图 4.2-2 示出角量子数 l 较低的几个几率角向分布函数 $W_{lm}(\theta,\varphi)$。图中表示出 W_{lm} 对角 θ 的函数关系；由于 W_{lm} 与角 φ 无关，故这些图形是绕极轴旋转对称的立体图形。由图形看出，氢原子内的电子尽管所处的静电库仑势场具有球对称性，而坐标取值几率的角向分布随角 θ 变化仍有明确的方向性。分子中共价键的方向性即源于此。

又引入电子坐标取值几率的径向分布函数 $W_{nl}(r)$，定义为

$$
\begin{aligned}
W_{nl}(r)\mathrm{d}r &= \left[\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} |\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})|^2 \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi\right] r^2 \mathrm{d}r \\
&= R_{nl}^2(r) r^2 \mathrm{d}r \\
&= N_{nl}^2 \exp\left(-\frac{2r}{na_\mu}\right)\left(\frac{2r}{na_\mu}\right)^{2l}\left[\mathrm{L}_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_\mu}\right)\right]^2 r^2 \mathrm{d}r
\end{aligned}
$$

(4.2-50)

式中已经对角坐标 θ 和 φ 积分，并且用到角向函数 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 归一化的式(4.1-10)。$W_{nl}(r)=R_{nl}^2(r)r^2$ 表示氢原子内的电子在束缚定态 $\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})$ 下，在半径为 r 处单位径向厚度的球壳内出现的总几率。它是径向坐标 r 的函数。图 4.2-3 示出主量子数 n 较低的几个径向函数 $R_{nl}(r)$[根据式(4.2-41)和式(4.2-44)]和几率径向分布函数 $W_{nl}(r)$ 对径向坐标 r 的函数关系。其基本特征有：

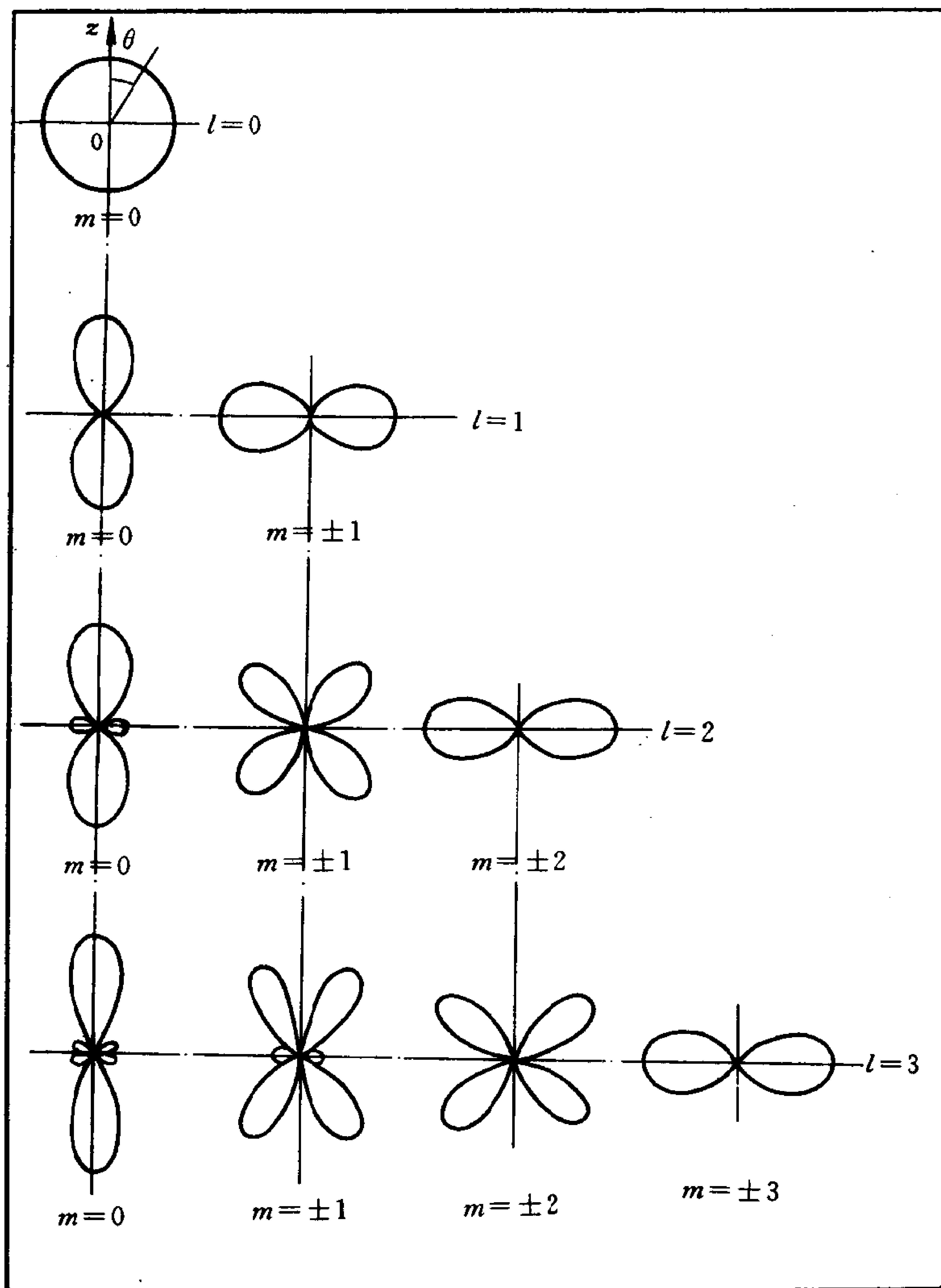


图 4.2-2　氢原子 $l=0,1,2,3$ 态电子坐标几率的角向分布 $W_{lm}(\theta)$

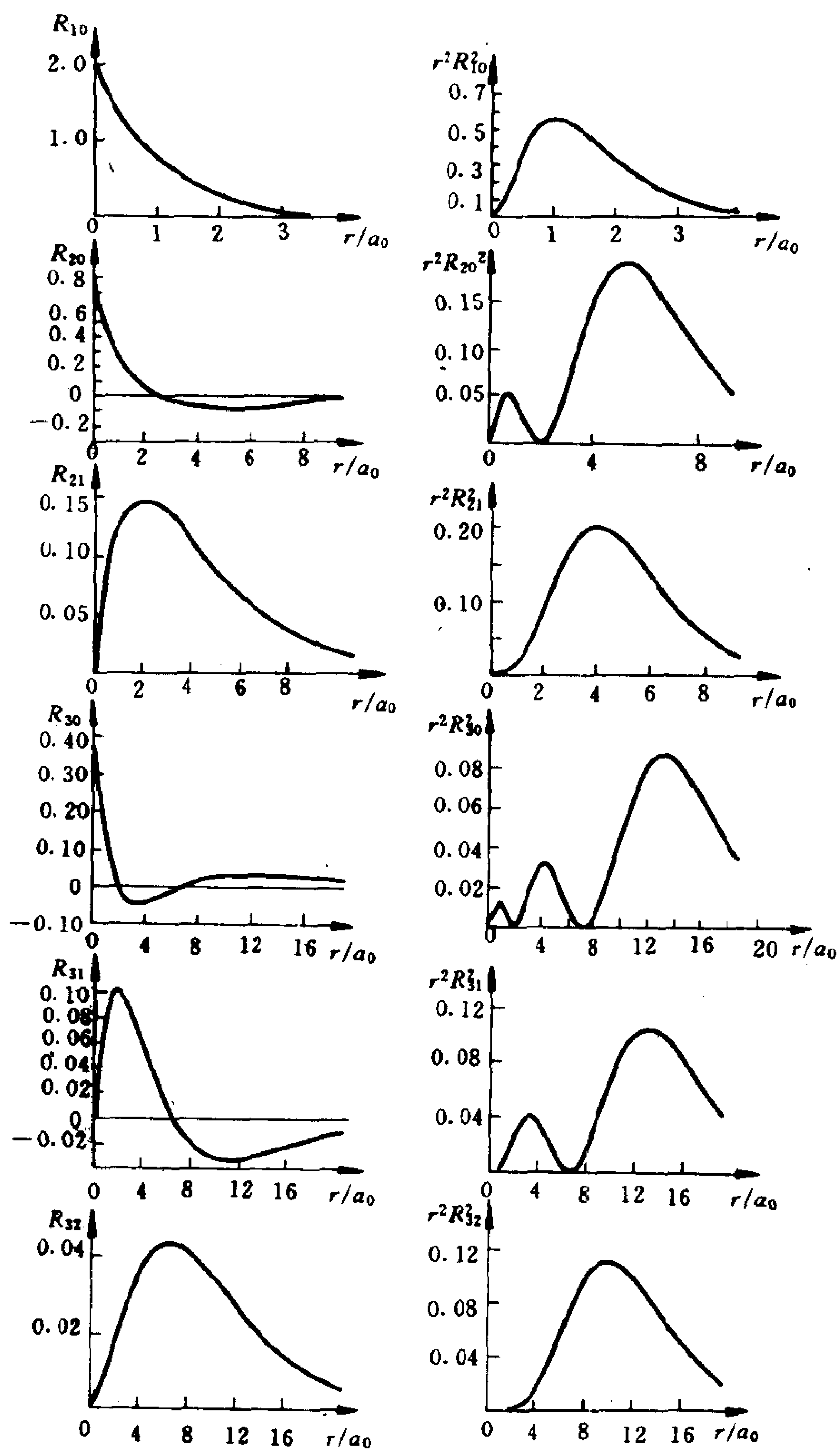


图 4.2-3　氢原子 $n=1,2,3$ 能级电子的径向函数 $R_{nl}(r)$
和坐标几率的径向分布 $W_{nl}(r)$

(1)仅 s 态($l=0$)的径向函数 $R_{n0}(r)$ 在 $r=0$ 点不为零，由式(4.2-41)直接得知

$$R_{n0}(0)=\frac{2}{(na_{\mu})^{3/2}} \tag{4.2-51}$$

$l\neq0$ 的态的径向函数在 r 很小的区域内有 $R_{nl}(r)\sim r^{l}$，这是由于方程式(4.1-13)中势场 $V(r)$ 附加有离心势垒项 $\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$，它阻碍电子趋近坐标原点 O，因而相同 n 而不同 l 的诸态中，l 值越大的则径向函数在坐标原点附近的值越小。束缚定态的径向函数 $R_{nl}(r)$ 在 $r=\infty$ 点总等于零。电子坐标取值几率的径向分布函数 $W_{nl}(r)$ 在 $r=0$ 和 ∞ 两点都等于零。

(2)径向函数 $R_{nl}(r)$ 除了 $r=0$ 和 ∞ 两点以外还有 $n-l-1$ 个节点(零点)，这是由于缔合拉盖尔多项式 $\mathrm{L}_{n+l}^{2l+1}(\frac{2r}{na_{\mu}})$ 是最高幂次为 $(n+l)-(2l+1)$ 的多项式，随 r 变化有 $n-l-1$ 个零点。于是，几率径向分布函数 $W_{nl}(r)$ 除了 $r=0$ 和 ∞ 两点以外还有 $n-l-1$ 个节点(零点)，因而有 $n-l$ 个极大值。

(3)特别是 $l=n-1$ 的态，几率径向分布函数 $W_{n,n-1}(r)$ 有唯一极大值。可以求出 $W_{n,n-1}(r)$ 取极大值的径向位置。由式(4.2-41)可知

$$R_{n,n-1}(r)=\text{常量}\,C\cdot r^{n-1}\exp(-\frac{r}{na_{\mu}}) \tag{4.2-52}$$

故

$$\begin{aligned}W_{n,n-1}(r)&=R_{n,n-1}^{2}(r)r^{2}\\&=\text{常量}\,C'\cdot r^{2n}\exp(-\frac{2r}{na_{\mu}})\end{aligned} \tag{4.2-53}$$

它在

$$r=n^{2}a_{\mu} \tag{4.2-54}$$

处取极大值。上式与§1.5所述的玻尔氢原子量子论中电子圆周运动轨道半径 r_n 式(1.5-42)完全一致。这表明，量子力学中氢原

子的主量子数为n、角量子数$l=n-1$的状态与玻尔量子论中氢原子内的电子第n个圆周轨道运动状态相对应；而$l=n-2,\cdots,0$的状态则对应于电子椭圆轨道运动长半轴$a=n^2a_\mu$、短半轴$b=nn_\phi a_\mu$ ($n_\phi=n-1,\cdots,1$)的诸运动状态。但是，这两种理论对氢原子的描述有本质的区别。量子力学描述的氢原子，电子的运动没有轨道，电子坐标的取值几率在氢原子内的全空间分布，式(4.2-54)所表示的r是电子坐标取值几率径向分布的最可几半径。

对比电子的上述最可几半径，还可以求出电子在束缚定态$\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})$下坐标径向分量的期望值

$$\begin{aligned}\bar{r} &= \iiint \psi^*_{nlm}(\boldsymbol{r})r\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})r^2\mathrm{d}r\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi \\ &= \int_0^\infty R^2_{nl}(r)r^3\mathrm{d}r \end{aligned} \tag{4.2-55}$$

将$R_{nl}(r)$式(4.2-41)代入，直接计算得到

$$\bar{r}_{n,l} = n^2\left\{1+\frac{1}{2}\left[1-\frac{l(l+1)}{n^2}\right]\right\}a_\mu \tag{4.2-56}$$

特别是对于$l=n-1$的态，有

$$\bar{r}_{n,n-1} = n^2(1+\frac{1}{2n})a_\mu \tag{4.2-57}$$

可见在$l=n-1$的态下，由式(4.2-54)所示的电子坐标取值几率径向分布的最可几半径值与由式(4.2-57)所示的电子径向坐标的期望值并不相等，后者稍大一些。通常，将$\bar{r}_{n,l}$式(4.2-56)作为氢原子在定态$\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})$下的“半径”。

4.2-4 氢原子内的电流密度分布及原子的磁矩

应用在§2.3中引入的粒子几率流密度$\boldsymbol{j}$式(2.3-14)，可在统计的意义上再引入带电粒子在运动状态$\Psi(\boldsymbol{r},t)$下所产生的电流密度$\boldsymbol{j}_电$，定义为

$$\boldsymbol{j}_电 = q\boldsymbol{j} = q\frac{\hbar}{2\mu i}(\Psi^*\nabla\Psi-\Psi\nabla\Psi^*) \tag{4.2-58}$$

式中 μ 为粒子的质量，q 为粒子的带电量。于是可知氢原子在由归一化波函数 $\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})$ 式(4.2-45)描述的束缚定态下，原子内有电流密度分布，由上一节式(4.1-22)和式(4.1-23)可得

$$j_{电r} = j_{电\theta} = 0 \tag{4.2-59}$$

$$j_{电\varphi} = -\mathrm{e}\frac{m\hbar}{\mu}\frac{|\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})|^2}{r\sin\theta} \tag{4.2-60}$$

式中 $q=-e$ 是电子的电量。上两式表明，氢原子内的电流密度是绕极轴的环电流密度；$j_{电\varphi}$与角 ϕ 无关，但随 r 和 θ 而变化。如图 4.2-4 所示。

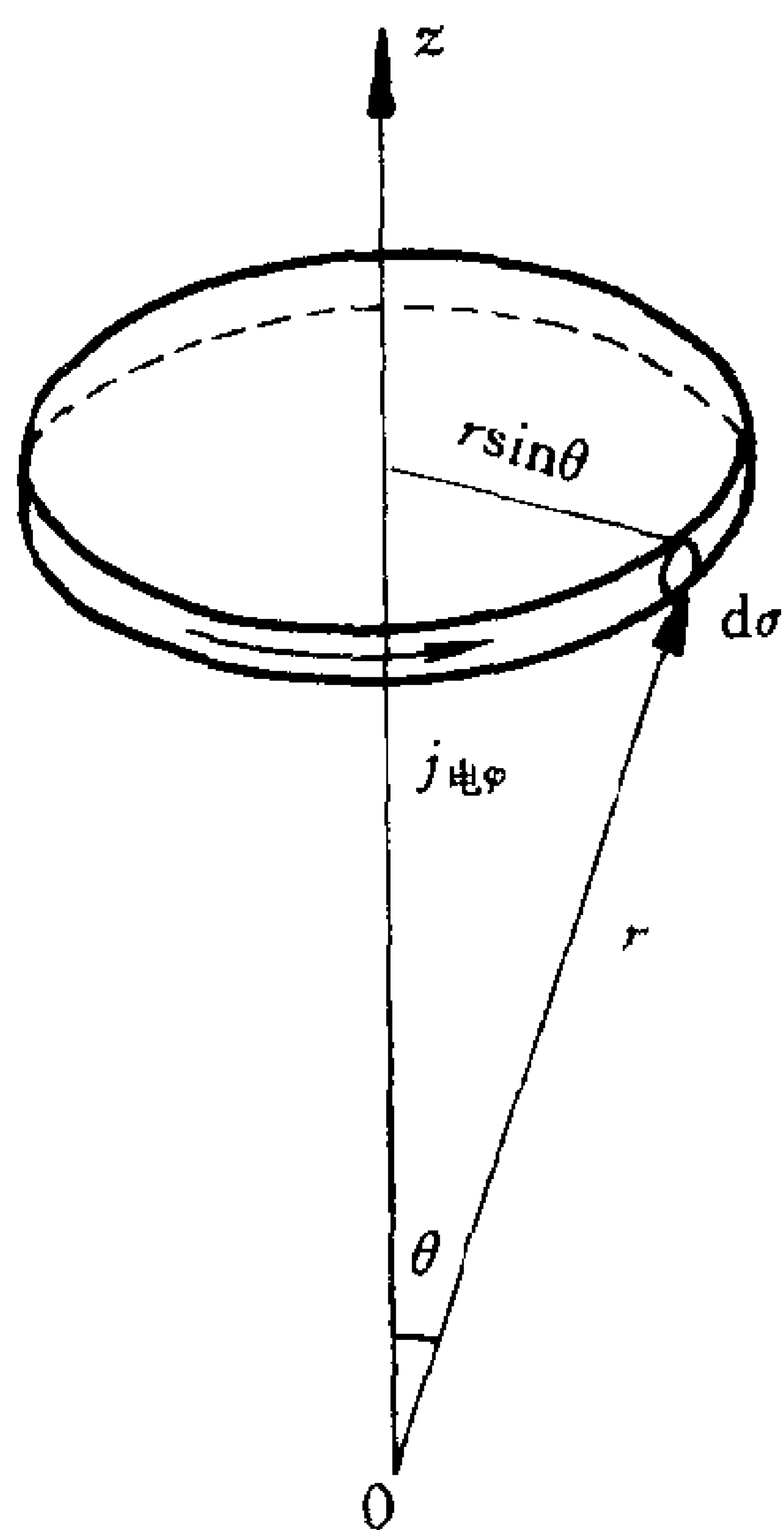


图 4.2-4　氢原子内绕极轴的环电流密度

因而，氢原子具有磁矩，磁矩的方向沿极轴。通过截面元 $\mathrm{d}\sigma$ 的环电流元为

$$\mathrm{d}I = j_{电\varphi}\mathrm{d}\sigma$$

它对磁矩的贡献为

$$\mathrm{d}M = S\mathrm{d}I = \pi(r\sin\theta)^2 j_{电\varphi}\mathrm{d}\sigma$$

故氢原子在束缚定态 $\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})$ 下磁矩的大小为

$$M = \int S\mathrm{d}I = \int \pi r^2\sin^2\theta j_{电\varphi}\mathrm{d}\sigma$$

$$= -\frac{e\hbar}{2\mu}m\int|\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})|^2 2\pi r\sin\theta\mathrm{d}\sigma$$

$$= -\frac{e\hbar}{2\mu}m, \qquad m = 0, \pm 1, \cdots, \pm l \tag{4.2-61}$$

式中：m 是磁量子数；$2\pi r\sin\theta\mathrm{d}\sigma = \mathrm{d}\tau$ 是绕极轴的、横截面积为 $\mathrm{d}\sigma$ 而半径为 $r\sin\theta$ 的细环体积元，利用波函数 $\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})$ 的归一化条件有

$$\int|\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})|^2 2\pi r\sin\theta\mathrm{d}\sigma = 1$$

记

$$\frac{e\hbar}{2\mu} = \frac{m_e}{\mu}\frac{e\hbar}{2m_e} \tag{4.2-62}$$

其中 m_e 是电子的质量，称

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \simeq 9.274 \times 10^{-24} \frac{\text{焦耳}}{\text{特斯拉}} \tag{4.2-63}$$

为玻尔磁子。由式(4.2-61)看出，氢原子磁矩的取值是量子化的；如果忽略不计氢原子折合质量 μ 的值与电子质量 m_e 的值之间的差异，则氢原子磁矩的大小是玻尔磁子的整数倍。正是由于量子数 m 表征原子磁矩的取值，所以称 m 为磁量子数。由于这里所讨论的磁矩系由电子在氢原子内的空间中运动所产生、与电子的"轨道"角动量相联系，故通常称为氢原子的"轨道"磁矩。由式(4.2-61)，轨道磁矩 M_z 与轨道角动量的 z 分量取值 $m\hbar$ 之比为

$$\frac{M_z}{m\hbar} = -\frac{e}{2\mu} \xlongequal{\text{记为}} -g_L\frac{e}{2\mu} \tag{4.2-64}$$

它称为电子"轨道"运动的回转磁比率。式中，$g_L=1$，称为朗德(A. Landé)g 因子；负号表明磁矩与角动量 z 分量的取值的符号相反，这是因为电子带负电荷 $-e$。

在后面某些场合中，需要将氢原子的轨道磁矩当作一个力学量用算符来表示。由式(4.2-64)，有

$$\hat{M}_z = -g_L\frac{e}{2\mu}\hat{L}_z \tag{4.2-65}$$

或一般地写成矢量算符之间的表示式，即

$$\hat{\boldsymbol{M}}_L = -g_L\frac{e}{2\mu}\hat{\boldsymbol{L}} \tag{4.2-66}$$

氢原子的轨道角动量和轨道磁矩在极轴方向(在外均匀磁场或电场中，总是将磁场或电场的方向取为极轴方向)上投影的取值量子化，这在玻尔-索末菲量子论中称为氢原子空间取向量子化。

4.2-5 氢原子定态之间的量子跃迁

最后指出，氢原子可能从一个能量的定态跃迁到另一能量的

定态。体系能量的改变伴随着发射或吸收一个光子。光子的频率为

$$\nu = \frac{|\Delta E|}{h} \tag{4.2-67}$$

这即是频率条件。式中 ΔE 为氢原子跃迁的末态与初态之间的能量差。这样，氢原子能级之间的量子跃迁就给出氢原子的发射(吸收)光谱。

但是，氢原子并非由任一个定态向另外任一个定态的跃迁都是可能的。定态之间的跃迁有一定的选择定则，符合选择定则的跃迁是允许的，不符合它的跃迁则是不允许的或者说是禁戒的。在后面第十章中将要叙述量子力学能够推导出氢原子的束缚定态之间量子跃迁的选择定则，这里暂先给出结论。氢原子由能量为 E_n 的定态 $\psi_{nlm}(r)$ 向能量为 $E_{n'}$ 的定态 $\psi_{n'l'm'}(r)$ 跃迁其所谓电偶极辐射选择定则是：

$$\begin{aligned} \Delta n &= n' - n = \text{任意}, \\ \Delta l &= l' - l = \pm 1, \\ \Delta m &= m' - m = 0, \pm 1 \end{aligned} \tag{4.2-68}$$

可以看出，它对氢原子量子跃迁的末态与初态之间主量子数 n 之差没有限制，这就说明了氢原子光谱存在各个线系；但是，它对角量子数 l 之差及磁量子数 m 之差都有限制。图 4.2-5 示出氢原子束缚定态之间对角量子数 l 而言某些允许的跃迁(图中谱线波长以Å为单位)。

§4.3 类氢体系

由一个带正电荷的粒子和一个带负电荷的粒子组成的二粒子体系统称为类氢体系。主要有以下几类。

4.3-1 氢的同位素

氢共有三种同位素：氕(即氢)、氘(即重氢)和氚(即超重氢)。

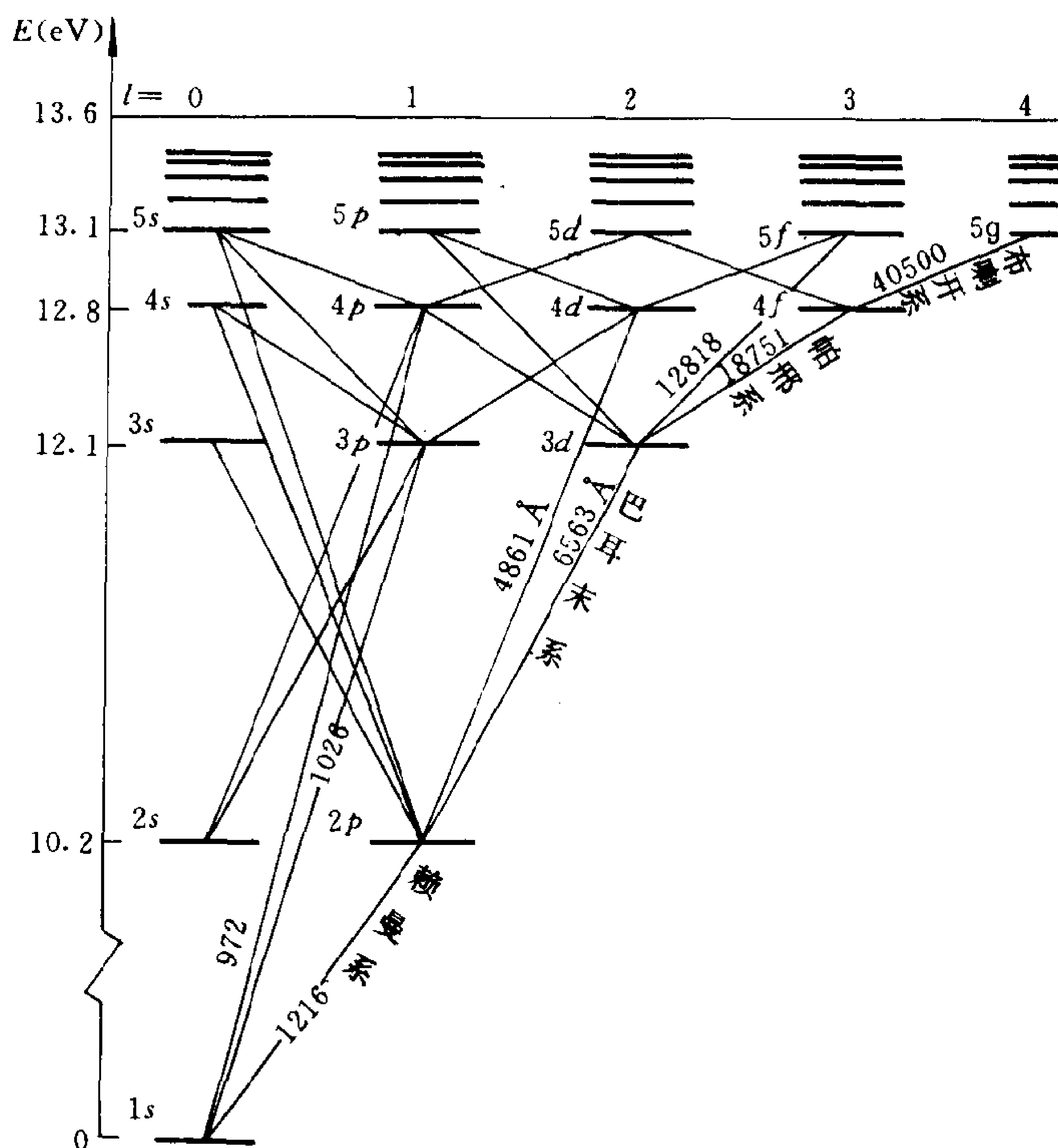


图 4.2-5　氢原子能级之间某些允许($\Delta l=\pm 1$)的跃迁

三者不同之处在于氢原子的核是一个质子，而重氢原子的核由一个质子和一个中子组成、超重氢原子的核由一个质子和两个中子组成；因此，核的电荷数均为 1，但核的质量数不同。

于是，氢、重氢和超重氢原子内电子的折合质量各不相同。已知氢核即质子的质量 $M_p \simeq 1836m_e$(其中 m_e 是电子的质量)，而重氢核的质量 $M_d \simeq 2M_p \simeq 3672m_e$、超重氢核的质量 $M_t \simeq 3M_p \simeq$

$5508m_e$，故氢原子内电子的折合质量 $\mu=\frac{1836}{1837}m_e$，而重氢和超重氢原子内电子的折合质量分别为 $\mu_d=\frac{3672}{3673}m_e$ 和 $\mu_t=\frac{5508}{5509}m_e$，三者之间略有差异。这导致重氢原子的能级和超重氢原子的能级与氢原子的能级 E_n 式(4.2-28)相比分别都略有位移；由于 E_n 正比于 μ，重氢和超重氢原子的能级与氢原子的能极相比是依次略为偏低。随之，氢的这三种同位素原子的里德伯常数 R_H 式(1.5-39)的值也稍有不同；因而，重氢和超重氢原子的光谱线都向着比氢原子的相应光谱线波长变短的方向有所位移。尤里(H. C. Urey)于 1932 年正是在实验中发现，在氢原子光谱的 H_α 线(波长 $\lambda=6562.79$ Å)的旁边还有一条谱线($\lambda=6561.00$ Å)。他假定这一条谱线是属于氢的同位素原子的，并认为这两种原子的核的质量之比为 1∶2，然后计算这两种原子的里德伯常数和光谱线的波长，结果计算值与实验值符合得很好，从而肯定了氘(重氢)的存在。

4.3-2 类氢离子

在§1.5 中已经介绍过，类氢离子(例如 He^+、Li^{++}、Be^{+++} 等)核外只有一个电子，这同于氢原子，但核的电荷数 Z 大于 1，核的质量数 A 也大于 1，这又不同于氢原子。

因而，类氢离子内质量取为相应折合质量 μ 的电子在核的静电库仑力场中的势能算符为

$$V(r)=-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r} \tag{4.3-1}$$

后续的讨论类同于对氢原子的讨论，只是须将有关表示式中的 e^2 代之以 Ze^2。其中，注意到经修正的玻尔半径 a_μ 式(4.2-29)和精细结构常数 α 式(4.2-31)

$$a_\mu=\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \tag{4.3-2}$$

和

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar c} \qquad (4.3\text{-}3)$$

故在有关表示式中也要将 a_μ 代之以$\frac{a_\mu}{Z}$，将 α 代之以 $Z\alpha$。于是，类氢离子的束缚定态的能量表示式为

$$E_n = -\frac{Z^2\mu e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} = -\frac{Z^2 e^2}{(4\pi\varepsilon_0)2a_\mu n^2}$$

$$= -\frac{1}{2}\mu c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}, \qquad n = 1,2,3,\cdots \qquad (4.3\text{-}4)$$

相应定态的径向函数表示式为

$$R_{nl}(r) = -\left\{\left(\frac{2Z}{na_\mu}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right\}^{1/2}$$

$$\cdot \exp\left(-\frac{Z}{na_\mu}r\right)\left(\frac{2Z}{na_\mu}r\right)^l \mathrm{L}_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Z}{na_\mu}r\right),$$

$$n = 1,2,3,\cdots, \qquad l = 0,1,2,\cdots,n-1 \qquad (4.3\text{-}5)$$

上面式中，μ 为相应类氢离子内电子的折合质量。

4.3-3 特殊的类氢原子

表 4.3-1 中列出了一些特殊的类氢体系及其几个主要物理量的值，并将它们与氢原子(pe^-)作对比。表中所列的物理量是：折合质量 μ(以电子的质量 m_e 为单位)，原子在基态下的半径 a(以玻尔半径 a_0 为单位)，原子在基态下的电离能 I(以氢原子在基态下的电离能 I_H 的二倍$\simeq$27.2 电子伏特为单位)。

电子偶素(e^+e^-)由正电子和电子组成。它是道齐(M. Deutsch)于 1951 年首先发现的。正电子 e^+ 是电子 e^- 的反粒子，其质量和电荷量均与电子的相同，但所带电荷的符号为正。这是一个不稳定的体系，正负电子对会很快湮没转化成两个或三个光子(事实上，所谓正电子偶素，即在总自旋 $S=1$ 的态下，寿命是 1.4×10^{-7}秒，湮没表现为发射三个光子；而仲电子偶素，即在总自旋 $S=0$ 的态下，寿命是 1.25×10^{-10}秒，湮没转化成两个光子。)。

通过对电子偶素能级的精细结构的研究，可以探求正电子与电子之间的电磁相互作用和正反粒子对湮没相互作用。

表 4.3-1

体　　系	折合质量 μ	原子在基态下的半径 a	电离能 I
(pe^-)	$\frac{1836}{1837}\simeq 1$	$\simeq 1$	0.5
(e^+e^-)	0.5	2	0.25
(μ^+e^-)	$\frac{207}{208}\simeq 1$	$\simeq 1$	$\simeq 0.5$
$(p\mu^-)$	$\simeq 186$	$\simeq 5.4\times 10^{-3}$	$\simeq 93$
$(p\pi^-)$	$\simeq 238$	$\simeq 4.2\times 10^{-3}$	$\simeq 119$
$(p\bar{p})$	$\simeq 918$	$\simeq 1.1\times 10^{-3}$	$\simeq 459$

μ 子素(μ^+e^-)由 μ^+子和电子组成。它是休斯(V. W. Hughes)于 1960 年首先发现的。μ^+子的质量 M_{μ^+} 约为电子质量 m_e 的 207 倍，所带电荷与正电子的相同；它的平均寿命很短，约为2.2×10^{-6}秒，会自发地衰变成正电子。μ^+子和电子没有湮没现象发生。研究 μ 子素能级的超精细结构，可以探求 μ^+ 子与电子之间的相互作用；通过对这种原子光谱的超精细结构的测量，还得到了精细结构常数 α 式(4.2-31)的精确数据。

μ 子原子$(p\mu^-)$由质子和 μ^-子组成[或一般地说，由电荷数为 Z 的核 N 和 μ^-子组成，记为$(N\mu^-)$]。它是惠勒(J. A. Wheeler)于 1953 年首次获得的。μ^-子的质量 $M_{\mu^-}\approx 207m_e$，所带电荷与电子的相同，平均寿命 $\tau\approx 2.2\times 10^{-6}$秒。$\mu$ 子原子在基态下的半径极小，

由式(4.2-29)可知($p\mu^-$)原子在基态下的半径为

$$a = \frac{m_e}{\mu}a_0 = \frac{1836 + 207}{1836 \times 207}a_0 \approx 5.4 \times 10^{-3}a_0$$

这表明，μ^-子在μ子原子内的位置几率分布平均地说极其靠近核；并且，如果计及原子核的有限体积效应(不再将核视为一个质点)，则μ^-子有一定的几率出现在核内。因此，μ子原子的能级很敏感地依赖于核内电荷密度的分布、核磁矩在核内的分布和核电四极矩的形变等，μ^-子在μ子原子内是探测核的良好"探针"。

组成以上类氢体系的正、负电子和正、负μ子统称为轻子，它们是不参与强相互作用的费米子。下面的类氢体系则是全由所谓强子组成。

π介子原子($p\pi^-$)由质子和π^-介子组成[或一般地说，由电荷数为Z的核N和π^-介子组成，记为($N\pi^-$)]。π^-介子的质量$M_{\pi^-} \simeq 273m_e$，所带电荷与电子的相同，平均寿命$\tau \approx 2.6 \times 10^{-8}$秒。

反质子原子($p\bar{p}$)由质子和反质子组成[或一般地说，由电荷数为Z的核N和反质子$\bar{p}$组成，记为($N\bar{p}$)]。反质子是质子的反粒子，两者的质量和电荷量均相同，但所带电荷的正负号相反。反质子原子($p\bar{p}$)的平均寿命很短，比电子偶素相应的寿命要小三个数量级以上。

此外，还有K介子原子(pK^-)、Σ超子原子($p\Sigma^-$)等等。组成上述类氢体系的基本粒子π^-、K^-等称为介子，遵从玻色统计；基本粒子p、$\bar{p}$、Σ^-等称为重子，遵从费密统计。这两类粒子统称为强子，它们参与强相互作用。由一个原子核和一个带负电荷的强子组成的类氢体系统称为强子原子。所有这些强子原子都是不稳定的，寿命很短。不过，应用现代实验技术已经能够观测到这些特殊原子的一部分光谱线。必须指出，因为强子与原子核之间主要通过强作用相联系，故上一节所述氢原子的理论(其前提是电子与核仅以静电库仑场作用相联系)原则上不适用于强子原子，表4.3-1中列出的($p\pi^-$)、($p\bar{p}$)体系的半径a和电离能I的值只能认为是极粗略

的估计。不过，由于强相互作用是短程作用，对于强子原子的激发态，特别是$l\neq 0$的态（在$l\neq 0$的态下原子内的强子在核邻近出现的几率很小），仍然可以应用上一节所述的氢原子理论。按此，测量π介子原子的光谱，曾得到π^-介子质量的精确值。

4.3-4 里德伯原子

原子（或离子）内如果有一个电子处于主量子数n很高的定态，则称这个电子（或者说原子）处于里德伯态，这样高激发的原子就称为里德伯原子。现今，借助于射电天文方法已经在星际空间中观测到n非常高的里德伯原子，孤立的里德伯原子首次就是于1965年在星际空间中发现的。在实验室中，采用窄束可调激光器也已经能够研究里德伯原子，已经制备出和研究了$n\approx 10\sim 500$的里德伯原子。原子内处于高激发态的这一个电子面对的是由原子核及核外其余所有电子组成的核心，中性原子的核心的净余电荷为$+e$，与氢原子的核所带电荷相同；原子核心以外处于里德伯态的电子在原子内的坐标取值几率径向分布的最可几半径[见式(4.2-54)]和径向坐标的期望值[见式(4.2-56)]都很大($\propto n^2$)，表明这个电子不会太靠近原子核心，故核心对它的作用近似相当于一个点电荷；这样，里德伯原子就很像高激发的类氢原子。

原子处于里德伯态与处于基态相比，有不同的特征。对于氢原子来说，见表4.3-2。

由表中看出，里德伯原子具有不平常的性质。它的大小按原子尺度来看是巨大的，现今已知的里德伯原子的直径达到10^{-2}毫米，是基态原子的上十万倍，可与细菌的尺度相比；因而，有极大的几何截面。它的相邻能级的间距很小，有$\Delta E\propto\frac{1}{n^3}$，故原子能级之间跃迁所发射光的波长在远红外或微波区域。这一方面要求实验仪器具有极高的分辨本领，另一方面也带来一些新的现象。原子的寿命τ相对地说非常长（可以论证，粗略地说当$n>>1$有

$\tau\infty n^{4.5}$)，可以达到 1 秒以上(而原子在低激发态的平均寿命约为 10^{-8}秒)。原子的结合能很小，因而对外电磁场的影响很敏感，例如借助于相对弱的电场就可以使原子强烈地极化，甚至电离。

表 4.3-2

物　理　量	任　意　n	$n=1$	$n=300$
玻尔半径(米)	$a_n\simeq n^2a_0$	$a_0=5.3\times10^{-11}$	4.8×10^{-6}
几何截面(米^2)	$S_n=\pi a_n^2 \simeq n^4\pi a_0^2$	8.8×10^{-21}	7.1×10^{-11}
结合能(电子伏特)	$I_n=I_1/n^2$	$I_1=13.6$	1.51×10^{-4}
相邻能级间距(电子伏特)	$\Delta E\simeq\frac{2I_1}{n^3}$，$(n>>1)$		1.0×10^{-6}
平均寿命(秒)	$\tau\infty n^{4.5}$，$(n>>1)$		≈1

现今，在射电天文学、等离子体物理和激光物理等领域中，对里德伯原子的研究已受到越来越多的重视。

§4.4　碱金属原子

在§1.5 中介绍过：碱金属原子是一类多电子原子；但中性原子可以看作是由一个稳固的原子实和其外围的一个价电子组成的体系，而原子实则由原子核和原子内层的 $Z-1$ 个电子组成。这里，只限于讨论碱金属原子内部价电子的运动。原子内，价电子(其质量取为折合质量)是在原子实的静电场中运动，价电子所处的势场是

$$V(\boldsymbol{r})=-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+\sum_{j=1}^{Z-1}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j|} \tag{4.4-1}$$

式中 Z 是所讨论碱金属元素原子的核电荷数，$Z-1$ 是原子实内的电子数，$\boldsymbol{r}_j$ 是原子实内第 j 个电子的坐标。现在，近似地用一个平均势场 $u(\boldsymbol{r})$ 替代原子实内共 $Z-1$ 个电子给价电子提供的势场 $\sum_{j=1}^{Z-1}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j|}$；并且，再假定这个平均势场是中心场 $u(r)$。这样，就近似地认为原子实提供的势场是中心场

$$V(r)=-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+u(r) \tag{4.4-2}$$

但是与氢原子的情况有所不同，碱金属原子的原子实不能如同氢原子的核那样视为一个质点，因而原子实提供的中心静电势场不是点电荷的库仑场——价电子有在原子实内出现的可能性。

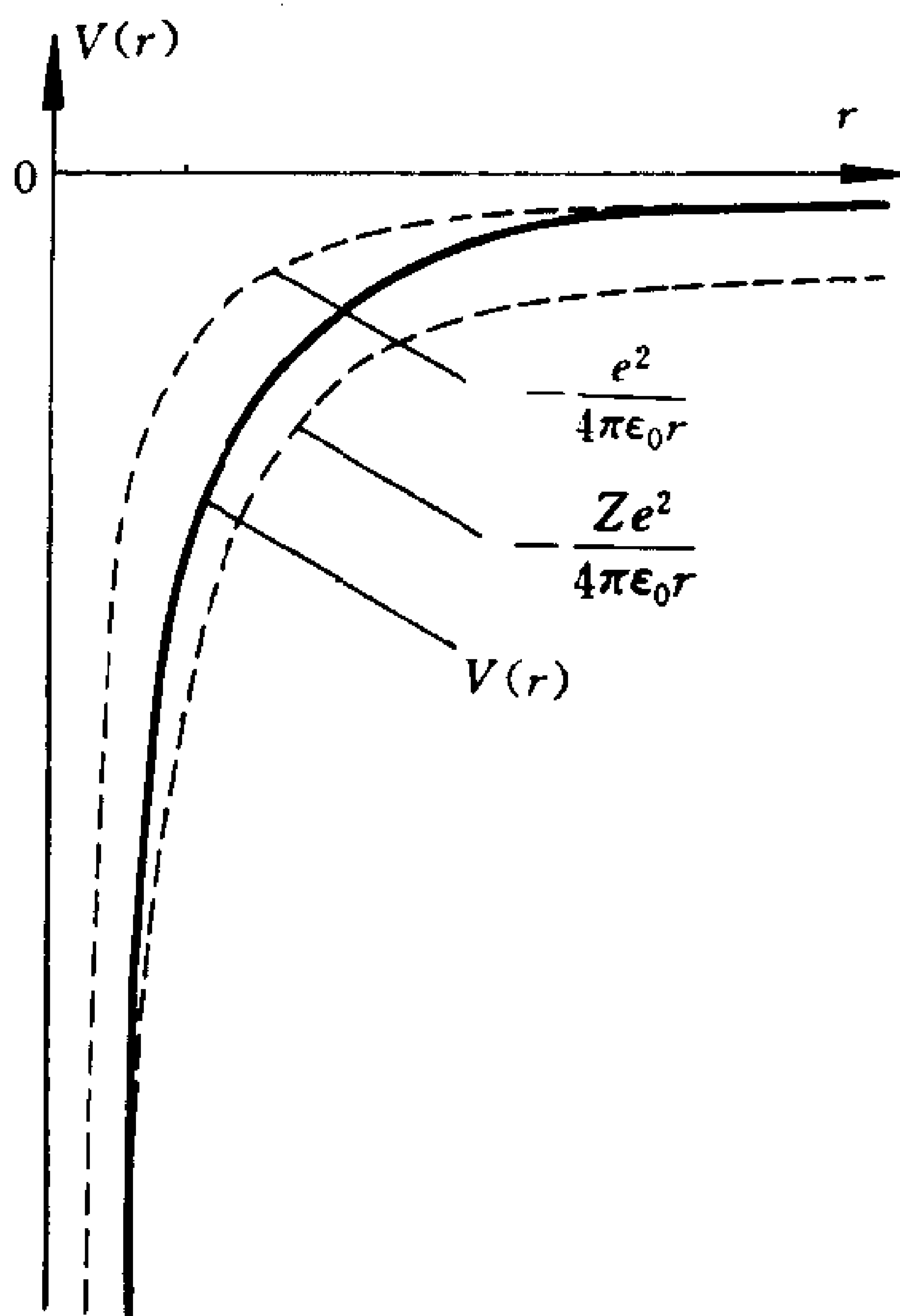


图 4.4-1 碱金属原子内原子实的中心势场 $V(r)$ 随 r 变化的曲线

4.4-1 原子实的势场

原子实的中心静电势场可以写为如下形式

$$V(r)=-\frac{Z(r)e^2}{4\pi\varepsilon_0 r},$$

$$1<Z(r)<Z,$$

$$Z(r)=\begin{cases}Z, & \text{当 } r\to 0\\ 1, & r\to\infty\end{cases} \tag{4.4-3}$$

式中，$Z(r)$ 随 r 增大而单调减小，反映出原子实中的电子对原子核的电荷屏蔽效应。图 4.4-1 给出了 $V(r)$ 随 r 变化的示意图。

下面，进一步来探求 $Z(r)$ 的表示式。如果利用原子实内的

$Z-1$个电子的密度分布函数，并且设它相对于坐标原点具有球对称性，记为 $D(r)$，有

$$\int_0^\infty D(r) 4\pi r^2 \mathrm{d}r = Z - 1 \tag{4.4-4}$$

则原子实的势场可表示为

$$\begin{aligned} V(r) = & -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \int_0^r \frac{(-e)^2 D(r') 4\pi r'^2 \mathrm{d}r'}{4\pi\varepsilon_0 r} \\ & + \int_r^\infty \frac{(-e)^2 D(r') 4\pi r'^2 \mathrm{d}r'}{4\pi\varepsilon_0 r'} \\ = & -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \\ & - \int_r^\infty \frac{(-e)^2 D(r')}{4\pi\varepsilon_0} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r'}\right) 4\pi r'^2 \mathrm{d}r' \end{aligned} \tag{4.4-5}$$

式中后一步用到式(4.4-4)。对比式(4.4-3)，得

$$\begin{aligned} Z(r) = & Z - \left[\int_0^r D(r') 4\pi r'^2 \mathrm{d}r' \right. \\ & \left. + \int_r^\infty D(r') \frac{r}{r'} 4\pi r'^2 \mathrm{d}r' \right] \\ = & 1 + \int_r^\infty D(r') \left(1 - \frac{r}{r'}\right) 4\pi r'^2 \mathrm{d}r' \end{aligned} \tag{4.4-6}$$

只要已知足够精确的 $D(r)$，由上式就可以得到 $Z(r)$，因而得出原子实的势场 $V(r)$ 式(4.4-3)。原子实内的电子密度分布函数 $D(r)$ 可以由多电子原子的量子理论应用近似方法(例如托马斯-费密统计方法)求出，详细的讨论这里暂且从略。

4.4-2 原子束缚定态的能级

碱金属原子内价电子所处的势场 $V(r)$ 式(4.4-5)与氢原子内电子所处的势场相比多出了一项

$$-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int_r^\infty D(r') \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r'}\right) 4\pi r'^2 \mathrm{d}r'$$

这一项虽然也有球对称性，但是表明碱金属原子内价电子所处的

势场不是库仑场。因此，价电子的能级不仅由主量子数 n 确定，与角量子数 l 也有关，只对磁量子数 m 简并，记为 E_{nl}。

另一方面，碱金属原子内原子实的势场 $V(r)$ 式(4.4-3)与氢原子内核的势场对比形式上又有相似之处，故表观上可以将碱金属原子内价电子束缚定态的能级写成与氢原子束缚定态的能级式(4.2-28)相似的表示形式

$$E_{nl} = -\frac{\mu e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 2\hbar^2 n^{*2}} \tag{4.4-7}$$

式中 n^* 称为有效主量子数。由于 $Z(r)>1$，碱金属原子的能级 E_{nl} 应当比氢原子相应的能级 E_n 要低，故 $n^*<n$。$Z(r)$ 是径向坐标 r 的函数，故 n^* 应由两个量子数 n 和 l 确定。因此，有效主量子数 n^* 可以写为

$$n^* = n - \Delta_l(n), \qquad \Delta_l(n) > 0 \tag{4.4-8}$$

式中 $\Delta_l(n)$ 就是量子数亏损。对应于 $l=0,1,2,\cdots$，记 Δ_l 为 $\Delta_s, \Delta_p, \Delta_d, \Delta_f, \cdots$，它们事实上在很大程度上与主量子数 n 无关。原则上，若已知原子实的势场 $V(r)$，求解相应的径向方程式(4.1-11)，就能够得到碱金属原子内价电子诸束缚定态的能级 E_{nl} 式(4.4-7)及其相应的量子数亏损 $\Delta_l(n)$。这里只可能作一些定性的分析。

从对氢原子的讨论中得知，只有 s 态($l=0$)的径向函数 $R_{n0}(r)$ 在 $r=0$ 处不为零，而 $l\neq 0$ 态的径向函数在 $r=0$ 点附近有 $R_{nl}(r) \sim r^l$。由此可以判断，碱金属原子内的价电子在 l 愈小的态下会愈靠近原子核，所受到原子核的势场作用就愈少地被原子实内的电子屏蔽。因而，对于一种碱金属元素的原子来说，若固定主量子数 n，量子数亏损 Δ_l 随角量子数 l 的增大而减小，相应的能级 E_{nl} 则随 l 的增大而增高。另外，对比不同碱金属元素的原子，从锂原子到钫原子，它们相应的量子数亏损 $\Delta_l(n)$ 随着原子核的电荷数 Z 的增加而增大。表 4.4-1 和表 4.4-2 分别列出了锂原子和钠原子能级的量子数亏损 $\Delta_l(n)$ 的实验测定值。

表 4.4-1　　锂原子能级的量子数亏损 $\Delta_l(n)$

l \ n	2	3	4	5	6	7
0	0.411	0.404	0.402	0.401	0.401	0.421
1	0.040	0.044	0.046	0.046	0.045	0.046
2	—	0.001	0.001	0.000	−0.001	0.000
3	—	—	0.000	−0.004		

表 4.4-2　　钠原子能级的量子数亏损 $\Delta_l(n)$

l \ n	3	4	5	6	7	8
0	1.373	1.357	1.352	1.349	1.348	1.351
1	0.883	0.867	0.862	0.859	0.858	0.857
2	0.010	0.011	0.013	0.011	0.009	0.013
3	—	0.000	−0.001	−0.008	−0.012	−0.015

图 4.4-2 是钠原子的能级图，图中示出了产生主线系、第一、二辅线系和柏格曼线系中一部分最长波长谱线的跃迁，波长以 Å 为单位。

碱金属原子内价电子束缚定态的能级 E_{nl} 式(4.4-7)和式(4.4-8)可以换成另一种等效的形式来表示。记

$$n^* = \frac{n}{Z^*} \tag{4.4-9}$$

则 E_{nl} 式(4.4-7)可写成

$$E_{nl} = -\frac{Z^{*2}\mu e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} \tag{4.4-10}$$

式中 n 是主量子数，Z^* 是原子实的平均有效电荷数。由于 $n^* < n$，故 $Z^* > 1$，比原子实的净余正电荷数 1 要大。并且，Z^* 与价电子定

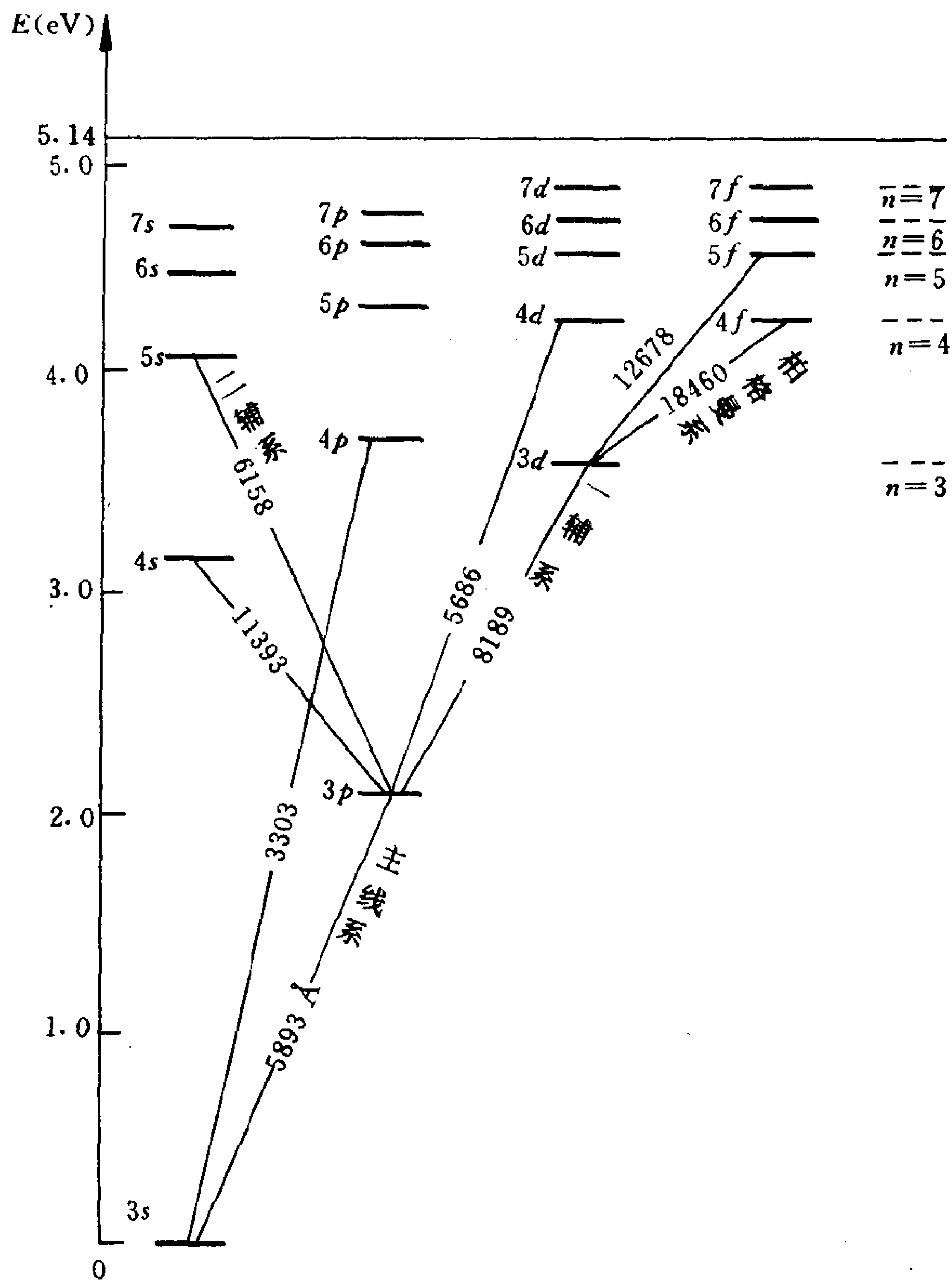


图 4.4-2　钠原子的能级图，
图中示出了原子能级之间某些允许($\Delta l=\pm 1$)的跃迁

态的量子数 n 和 l 有关。

按上面的讨论所取的近似，碱金属原子内的价电子采用独立粒子模型，并且它所处的势场取为中心场，可以得到碱金属原子束

缚定态的能级和波函数的相当好的结果。关键就是要预先给出碱金属原子内原子实对价电子提供的平均中心势场 $V(r)$ 的最佳表示式。有几种不同的近似方法(例如,还有哈特利-福克自洽场方法等)可以探求这个平均势场,这里暂且不作叙述。因而,这里也无法明确地给出碱金属原子束缚定态的能级 E_{nl} 及其相应的量子数亏损 $\Delta_l(n)$ 的具体表示式。

例 4.4-1 将碱金属原子内原子实的中心势场 $V(r)$ 式(4.4-5)粗略地具体假设为

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} - \lambda\frac{e^2 a_\mu}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \qquad (4.4\text{-}11)$$

式中:a_μ 是经修正的玻尔半径式(4.2-29);$0<\lambda<<1$,并且 λ 随不同碱金属元素原子的核电荷数 Z 的增加而增大。记 $\frac{\lambda e^2 a_\mu}{4\pi\varepsilon_0}=A$,代入方程式(4.1-11),有

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R(r)}{\mathrm{d}r}\right) + \left\{\frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right] - \frac{1}{r^2}\left[-\frac{2\mu A}{\hbar^2} + l(l+1)\right]\right\}R(r) = 0 \qquad (4.4\text{-}12)$$

记方程中

$$-\frac{2\mu A}{\hbar^2} + l(l+1) = l'(l'+1) \qquad (4.4\text{-}13)$$

解得

$$l' = \frac{1}{2}\left[\sqrt{(2l+1)^2 - \frac{8\mu A}{\hbar^2}} - 1\right] = l - \Delta_l \qquad (4.4\text{-}14)$$

其中,l 是角量子数,

$$\Delta_l \simeq \frac{2\mu A}{(2l+1)\hbar^2} = \frac{\lambda}{l+\frac{1}{2}} \qquad (4.4\text{-}15)$$

将式(4.4-13)代回方程式(4.4-12),有

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left[r^2\frac{\mathrm{d}R(r)}{\mathrm{d}r}\right]+\left\{\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)-\frac{l'(l'+1)}{r^2}\right\}R(r)=0 \qquad (4.4\text{-}16)$$

对照氢原子的径向方程式(4.2-14)及方程中能级 E 的式(4.2-26)，可知上面方程式(4.4-16)中能级 E 的表示式为

$$E=-\frac{\mu e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 2\hbar^2(n_r+l'+1)^2}=-\frac{\mu e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 2\hbar^2(n-\Delta_l)^2} \qquad (4.4\text{-}17)$$

式中，用到式(4.4-14)和式(4.2-27)，Δ_l 由式(4.4-15)所示。可以看出，量子数亏损 Δ_l 大于零，并且随角量子数 l 的增大而减小。自然，定量的结果是非常粗糙的。

例 4.4-2 中国科学院武汉物理研究所在对碱金属原子里德伯态的研究中，1990 年提出将价电子所处原子实的势场写为

$$V(r)=-\frac{Z(r)e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\left[1+\frac{\chi'}{(r+\xi')^2}+\frac{\eta'}{(r+\zeta')^2}\right] \qquad (4.4\text{-}18)$$

式中 χ'、η'、ξ'、ζ' 是依赖于价电子所处定态的待定参量。价电子的束缚定态波函数是

$$\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi) \qquad (4.4\text{-}19)$$

其中径向函数写为

$$R_{nl}(r)=N_{nl}\mathrm{e}^{-\beta r/2}(\beta r)^l(\beta r+\xi)^t(\beta r+\zeta)^u\sum_{\nu=0}^{n-l-1}a_\nu(\beta r)^\nu \qquad (4.4\text{-}20)$$

式中 $\beta=\dfrac{2}{[n-\Delta_l(n)]a_\mu}$，$\xi=\beta\xi'$，$\zeta=\beta\zeta'$。将 $V(r)$ 式(4.4-18)和 $R_{nl}(r)$ 式(4.4-20)代入径向方程式(4.1-11)，并且要求径向函数 $R_{nl}(r)$ 满足波函数的三个标准条件(特别指有限性条件)，可以得到关于 χ'、η'、ξ'、ζ'、t、u 和 a_1、a_2、…、a_{n-l-1} 的共 $6+(n-l-1)$ 个

联立方程(取 $a_0=1$)。这样,对于所讨论碱金属元素原子内价电子的一个确定的定态 $\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})$,只需以这种碱金属元素原子的量子数亏损 $\Delta_l(n)$ 作为唯一的输入参数,就可以完全确定原子实的势场 $V(r)$ 式(4.4-18)并且求得价电子这个定态的径向函数 $R_{nl}(r)$ 式(4.4-20)。而一当得出碱金属原子的价电子束缚定态波函数的解析表示式,又可以计算振子强度和跃迁几率、辐射寿命以及电极化率等有关物理量。

习 题

4-1 中心力场 $V(r)$ 中的经典粒子的哈密顿函数为 $H=\frac{p_r^2}{2m}+\frac{L^2}{2mr^2}+V(r)$,其中 $p_r=\frac{1}{r}\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}$。当过渡到量子力学中,$p_r$ 要换为

$$\hat{p}_r=\frac{1}{2}\left[\frac{1}{r}\boldsymbol{r}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}+\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\boldsymbol{r}\frac{1}{r}\right]$$

证明:

(1)在坐标表象,$\hat{p}_r=-i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\right)$;

(2)$\hat{p}_r$ 是厄密算符;

(3)$[r,\hat{p}_r]=i\hbar$。

4-2 粒子在中心力场 $V(r)$ 中运动处于束缚定态 $\psi_{n_rlm}(\boldsymbol{r})$ 下,试证明粒子在原点($\boldsymbol{r}=0$ 点)的坐标几率密度有关系式

$$|\psi_{n_rlm}(0)|^2=\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int\psi^*_{n_rlm}(\boldsymbol{r})\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}V(r)\psi_{n_rlm}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\tau$$
$$-\frac{1}{2\pi\hbar^2}\int\psi^*_{n_rlm}(\boldsymbol{r})\frac{\hat{L}^2}{r^3}\psi_{n_rlm}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\tau$$

4-3 一个质量为 m 的粒子被限制在半径为 $r=a$ 和 $r=b$ 的两个不可穿透同心球面之间运动,不存在其它势。求粒子基态的能量和归一化波函数。

答:$E_{基}=\frac{\pi^2\hbar^2}{2m(b-a)^2}$,

$$\psi_{基}(r)=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\sqrt{\frac{2}{b-a}}\frac{1}{r}\sin\frac{\pi(r-a)}{b-a}$$

4-4 采用球极坐标系求解三维各向同性谐振子$[V(r)=\frac{1}{2}Kr^2]$的能级和相应的定态波函数,并确定体系能级的简并度和定态的宇称。

答：$E_n=(n+\frac{3}{2})\hbar\omega$,　　$n=0,1,2,3,\cdots$,

能级 E_n 的简并度为$\frac{1}{2}(n+1)(n+2)$，与能量 E_n 相应的诸定态的宇称均为 $(-1)^n$

4-5　求粒子在球 δ 势阱 $V(r)=-U_0\delta(r-a)$ 中运动的束缚能级及相应的定态波函数。在什么条件下，体系才存在束缚能级？

答：体系束缚能量 $E_{n_r,l}(<0)$ 满足的方程为

$$I_{l+1/2}(\beta a)K_{l+1/2}(\beta a)=\frac{\hbar^2}{2\mu U_0 a},\qquad l=0,1,2,3,\cdots$$

将满足此式的第 n_r 个 β 值记为 $\beta_{n_r l}$，则

$$E_{n_r l}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\beta^2_{n_r l},\qquad l=0,1,2,\cdots$$

式中 $I_{l+1/2}$ 和 $K_{l+1/2}$ 分别为 $l+\frac{1}{2}$ 阶的第一类和第二类变型贝塞尔函数，$\beta^2=-\frac{2\mu E}{\hbar^2}$

相应的定态波函数为

$$\psi_{n_r lm}(r,\theta,\varphi)=\begin{cases}C_1\dfrac{I_{l+1/2}(\beta_{n_r l}r)}{\sqrt{r}}Y_{lm}(\theta,\varphi), & r<a\\[2ex] C_2\dfrac{K_{l+1/2}(\beta_{n_r l}r)}{\sqrt{r}}Y_{lm}(\theta,\varphi), & r>a\end{cases}$$

束缚能级数目 N 满足条件

$$\frac{\mu U_0 a}{\hbar^2}-\frac{1}{2}<N<\frac{\mu U_0 a}{\hbar^2}+\frac{1}{2}$$

4-6　粒子在二维无限深圆势阱 $V(\rho)=\begin{cases}0, & \rho\leqslant a\\ \infty, & \rho>a\end{cases}$ 中运动，求体系的能级和相应的定态波函数。

答：$E_{n|m|}=\frac{\hbar^2\alpha^2_{n|m|}}{2\mu a^2}$,　$n=1,2,3,\cdots$,　$m=0,\pm1,\pm2,\cdots$　$\alpha_{n|m|}$ 是贝塞尔函数 $J_{|m|}(x)$ 的第 n 个根；

$$\psi_{nm}(\rho,\varphi)=NJ_{|m|}\left(\frac{\alpha_{n|m|}}{a}\rho\right)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi},\rho\leqslant a$$

例：$E_{10}\simeq2.88\frac{\hbar^2}{\mu a^2}$，$E_{11}\simeq7.33\frac{\hbar^2}{\mu a^2}$

4-7　采用平面极坐标系，求二维各向同性谐振子的能级和定态波函数，

再讨论能级简并度。

答：$E_n=(n+1)\hbar\omega$，$n=0,1,2,3,\cdots$；E_n 的简并度为$(n+1)$

4-8 粒子在二维 δ 势阱 $V(\rho)=-U_0\delta(\rho-a)$ 中运动，$(U_0>0)$，求体系的束缚能级。

答：能量 $E_{n|m|}$ 满足方程

$$I_{|m|}(\alpha_{n|m|})K_{|m|}(\alpha_{n|m|})=\frac{\hbar^2}{2\mu U_0 a}$$

式中 $I_{|m|}(x)$ 和 $K_{|m|}(x)$ 分别是第一、二类变型贝塞尔函数，$\alpha_{n|m|}=\frac{a}{\hbar}\sqrt{-2\mu E_{n|m|}}$

4-9 粒子在二维势场 $V(\rho)=-\frac{\alpha}{\rho}$ 中运动$(\alpha>0)$，求体系束缚能级及能级简并度。再与三维库仑场 $V(r)=-\frac{\alpha}{r}$ 情况作比较。

答：$E_n=-\dfrac{\mu\alpha^2}{2\hbar^2(n-\frac{1}{2})^2}$，$n=1,2,3,\cdots$；$E_n$ 的简并度为$(2n-1)$

4-10 试求类氢离子在定态 $\psi_{nlm}(r)$ 下，径向坐标 r 的 k 次幂的期望值 $\overline{r^k}$ [取 $k>-(2l+3)$]。

提示：由方程式(4.2-18)，乘以 $\rho^{k+1}\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}\rho}-\frac{k+1}{2}\rho^k u$，再对 ρ 积分，并作数次分部积分，可以得到递推公式

$$\frac{k+1}{n^2}\overline{r^k}-(2k+1)\frac{a_0}{Z}\overline{r^{k-1}}$$

$$+\frac{k}{4}[(2l+1)^2-k^2]\left(\frac{a_0}{Z}\right)^2\overline{r^{k-2}}=0$$

式中 a_0 是玻尔半径。于是有：

$$\overline{r^{-1}}=\frac{1}{n^2}\left(\frac{Z}{a_0}\right)$$

$$\overline{r^{-2}}=\frac{1}{n^3(l+\frac{1}{2})}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^2$$

$$\overline{r^{-3}}=\frac{1}{n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3$$

$$\overline{r^{-4}}=\frac{3n^2-l(l+1)}{2n^5(l-\frac{1}{2})l(l+\frac{1}{2})(l+1)(l+\frac{3}{2})}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^4$$

$$\bar{r} = \frac{n^2}{2}\left[3 - \frac{l(l+1)}{n^2}\right]\left(\frac{a_0}{Z}\right)$$

$$\overline{r^2} = \frac{n^4}{2}\left[5 - \frac{3l(l+1)-1}{n^2}\right]\left(\frac{a_0}{Z}\right)^2$$

4-11　设氢原子处于基态，求：

(1)电子处于经典不允许区($E_1 - V(r) < 0$)的几率；

(2)电子处于质子所占体积内的几率(质子半径取 10^{-15}米)。

答：(1)电子经典不允许区为 $r > 2a_0$ 区域，几率等于 $13e^{-4} \simeq 0.238$；

(2)几率约为 10^{-14}

4-12　试求一个带电粒子进入基态类氢离子内所感受到的有效电势。

答：$\phi(r) = \frac{(Z-1)e}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{e}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{Z}{a_0} + \frac{1}{r}\right)e^{-2Zr/a_0}$

4-13　试求氢原子在基态下电子动量的几率分布函数。

答：$|C(p)|^2 4\pi p^2 \mathrm{d}p = \frac{32}{\pi}\left(\frac{\hbar}{a_0}\right)^5 \frac{p^2 \mathrm{d}p}{\left(p^2 + \frac{\hbar^2}{a_0^2}\right)^4}$

4-14　类氢离子处于定态 $\psi_{nlm}(r)$下，试求由电子运动在原子中心处产生的磁场。

答：由式(4.2-60)及 $\mathrm{d}B = \frac{\mu_0 \sin^2\theta}{2r}\mathrm{d}I$，得

$$B = \int \mathrm{d}B = -\frac{\mu_0}{4\pi}\frac{e}{\mu}m\hbar\overline{\frac{1}{r^3}}$$

$$= -\frac{\mu_0 e\hbar}{4\pi\mu}\frac{m}{n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3$$

$$= -12.53\frac{m}{n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)}Z^3 \text{ 特斯拉}$$

4-15　应用费曼-海尔曼定理计算：

(1)类氢离子；

(2)三维各向同性谐振子在定态 $\psi_{nlm}(r)$下的势能、离心势能和径向动能期望值。

答：(1)$\overline{V(r)} = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{n^2}\frac{Z}{a_0} = 2E_n$，

$$\frac{\overline{L^2}}{2\mu r^2} = -\frac{l(l+1)}{n(l+\frac{1}{2})}E_n,$$

$$\frac{\overline{p_r^2}}{2\mu} = -\left[1 - \frac{l(l+1)}{n(l+\frac{1}{2})}\right]E_n$$

(2)$\overline{V(r)}=\frac{1}{2}(n+\frac{3}{2})\hbar\omega$,

$$\frac{\overline{L^2}}{2\mu r^2}=\frac{l(l+1)}{2l+1}\hbar\omega,$$

$$\frac{\overline{p_r^2}}{2\mu}=\frac{1}{2}\left[n+\frac{3}{2}-\frac{l(l+1)}{l+\frac{1}{2}}\right]\hbar\omega$$

4-16 超重氢原子处于基态。设氚核突然发生 β^- 衰变而变成了 ^{3}He 核。试求发生衰变后瞬间，He^+ 离子处于：

(1)1s 态

(2)2s 态

(3)$l\neq0$ 的任一态

的几率。

答：(1)0.702，(2)0.25，(3)0

4-17 写出电子偶素的能级表示式。求出电子偶素由 $n=2$ 能级跃迁到 $n=1$ 能级所发射光子的波长。

答：2430Å

4-18 分别求出 μ 子原子($p\mu^-$)和($d\mu^-$)的电离能。

答：2530eV，2665eV

第五章　态和力学量的表示方式

在前述中，用来描述体系量子态的波函数是以坐标算符的本征值作为自变量的函数，表示力学量则是用相应的作用于坐标函数的算符。其实，量子力学中体系量子态和力学量的具体表示方式并不是唯一的。描述量子态的波函数作为相应黑伯特空间中的矢量，可以是坐标算符的本征值的函数，也可以是用动量算符的本征值作为自变量的函数，还可以是用其它力学量算符的本征值作为自变量的函数（或因变量的集合）；力学量则相应地用作用于这种函数的算符来表示。这正如在三维欧几里德位矢空间中，一个位矢可以表示为在一个直角坐标系基矢组$(\boldsymbol{i},\boldsymbol{j},\boldsymbol{k})$下的分量集合$\{x,y,z\}$，也可以表示为在另一个直角坐标系基矢组$(\boldsymbol{i}',\boldsymbol{j}',\boldsymbol{k}')$下的分量集合$\{x',y',z'\}$，甚至还可以表示为在其它各种坐标系基矢组下的分量集合。量子态的态矢量和力学量的算符这样具体地采用了某自变量的表示方式称为采用表象的表示。采用不同的力学量算符的本征值作为自变量，就称采用了不同的表象。以上几章中都是采用了坐标表象。采用不同的表象，同一个量子态的波函数的形式是不相同的，同一个力学量的算符的形式也不相同。不过，波函数和算符在量子力学中分别只是描述量子态和表示力学量的数学量，本身并没有直接的物理意义，它们有怎样的表示形式无关重要，重要的是采用不同的表象所表述出体系的任一物理上可观测的结果应是一致的，这称为不同表象表示的等价性。由此要求不同表象之间的变换关系是线性么正变换。

此外，量子态的态矢量还可以不用自变量、而以抽象的形式

——狄喇克符号来表示。相应地，力学量 F 的算符也写成抽象的符号 $\hat{F}$。这也正如在三维欧几里德位矢空间中，一个位矢也可以用抽象的符号 $\boldsymbol{r}$ 来标记。采用抽象表示与采用表象表示所表述出体系的任一物理上可观测的量应是相同的，即抽象表示与表象表示也应是等价的。

本章先叙述量子态和力学量的抽象表示；然后，由抽象表示应用量子条件引出它们的表象表示；最后，介绍各个表象表示之间的变换，说明不同表象的表示相互等价。本章所叙述的表象理论将在下一章中直接应用于表示电子的自旋算符和自旋态，狄喇克符号则将频繁地出现在以后各章中。

§5.1 狄喇克符号

5.1-1 体系态矢量的狄喇克符号：右矢

在§3.1中一开始就说到，一个微观体系的所有可能运动状态的波函数的集合构成一个定义在复数域上的完备的线性内积空间，这就是一个黑伯特空间，一般地说它有无限维。每一个状态波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 称为这个空间中的一个元素或一个矢量，通常称为波矢量或态矢量。描述体系一个在时刻 t 的状态的波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$，作为以坐标算符 $\hat{\boldsymbol{r}}$ 的本征值为自变量的函数，是一组连续不可数的因变数的集合 $\{\Psi(\boldsymbol{r}_1,t),\Psi(\boldsymbol{r}_2,t),\cdots\}$，下面将会说明，它可以视为在体系诸态矢量所张成的黑伯特空间中描述体系这个态的抽象矢量在以坐标算符 $\hat{\boldsymbol{r}}$ 的正交归一化本征矢量完备组 $\{\phi_{\boldsymbol{r}_0}\}$ 作为基矢量组的坐标系下的分量集合。这就是说，体系的一个运动状态也可以用相应的一个没有自变量的抽象矢量 $\Psi(t)$ 描述（时间 t 仅作为参变量）。

按照狄喇克引用的符号，描述体系一个状态的抽象矢量用相应一个所谓的右矢 $|\rangle$ 来表示，它也称为刃矢。例如，体系的状态

a、b 或 ψ、ϕ 等的态矢量分别用右矢 $|a>$、$|b>$ 或 $|\psi>$、$|\phi>$ 等来表示，时刻 t 的状态用右矢 $|t>$ 表示。一个体系的所有可能运动状态的右矢集合所张成的黑伯特空间通常也称为右矢空间。

5.1-2 右矢空间的对偶空间中的矢量：左矢

右矢空间的对偶空间中的矢量，按照狄喇克引用的符号为左矢，也称为刁矢，标记为 $<|$。相对于右矢空间来说，其所谓对偶空间中的一个矢量——一个左矢 $<|$ 实际上是一个特殊的线性映射，即一个线性泛函 f，它将右矢空间中任一矢量映射到定义右矢空间的数域 Ω 上成为相应的一个数 λ：

$$f|>=\lambda, \qquad \lambda\in\Omega \tag{5.1-1}$$

有

$$f(\lambda_1|1>+\lambda_2|2>)=\lambda_1 f|1>+\lambda_2 f|2> \tag{5.1-2}$$

将一个线性泛函 f 记为一个左矢 <1，这种线性泛函的全部集合就构成所谓的左矢空间，即相应右矢空间的对偶空间。互为对偶的空间有相同的维数。

下面给出证明：互为对偶的右矢空间与左矢空间中的矢量有一一对应的关系，对应于右矢 $|b>$ 的左矢 $<b|$ 将任意右矢 $|a>$ 映射到数域 Ω 上成为相应的一个数 λ_{ba}，这个数恰好等于右矢 $|b>$ 与右矢 $|a>$ 的内积

$$<b|a>=\lambda_{ba}=(|b>,|a>) \tag{5.1-3}$$

设 $<b|$ 是左矢空间中的某一个左矢，它作为一个线性泛函 f_b 将右矢空间中任一矢量 $|a>$ 映射为数域 Ω 上的一个数 λ_{ba}，若令这个数 λ_{ba} 等于右矢空间中某一右矢 $|b>$ 与右矢 $|a>$ 的内积，可以证明这个右矢 $|b>$ 是唯一存在的。证明如下：将右矢 $|b>$ 和右矢 $|a>$ 分别按右矢空间的任意一个正交归一化的基矢量完备组 $\{|e_i>\}$ 展开

$$|b>=\sum_i \eta_{bi}|e_i>$$

$$|a>=\sum_j \eta_{aj}|e_j>$$

一方面，有

$$<b|a>=f_b|a>=\sum_j \eta_{aj} f_b|e_j>$$

另一方面，又有

$$\begin{aligned}(|b>,|a>) &= (\sum_i \eta_{bi}|e_i>, \sum_j \eta_{aj}|e_j>) \\ &= \sum_{i,j} \eta_{bi}^* \eta_{aj}(|e_i>,|e_j>) \\ &= \sum_{i,j} \eta_{bi}^* \eta_{aj}\delta_{ij} = \sum_j \eta_{bj}^* \eta_{aj}\end{aligned}$$

如果满足式(5.1-3)　$<b|a>=(|b>,|a>)$，则有

$$\sum_j \eta_{aj} f_b|e_j> = \sum_j \eta_{aj}\eta_{bj}^*$$

由于右矢$|a>$任意，其展开式$|a>=\sum_j \eta_{aj}|e_j>$中诸展开系数$\{\eta_{aj}\}$随之任意，由上式得到

$$\eta_{bj}=(f_b|e_j>)^*$$

可见右矢$|b>$可以写为

$$|b>=\sum_i (f_b|e_i>)^*|e_i>$$

它在右矢空间中是唯一存在的。这表明，若在右矢空间中给出一个右矢，就能在其对偶左矢空间中唯一地找到一个左矢与之对应，满足式(5.1-3)的对应关系。这样的一一相互对应的一个右矢和一个左矢就称为一对互为共轭的矢量，用同一个字符来标记。

容易证明，右矢$\lambda_1|a>+\lambda_2|b>$与左矢$\lambda_1^*<a|+\lambda_2^*<b|$互为共轭。另外，由式(5.1-3)可直接看出，左矢对右矢作用的代数运算规则与两个右矢的内积的运算规则相同。例如，有

$$\left.\begin{aligned}&<b|a>=<a|b>^* \\ &(<b_1|+<b_2|)|a>=<b_1|a>+<b_2|a> \\ &<b|(\lambda|a>)=\lambda<b|a>, \qquad \lambda\text{为复数} \\ &<a|a>>0, \qquad \text{为正实数（设}|a>\text{为非零矢量）}\end{aligned}\right\} \tag{5.1-4}$$

特别是，可知态矢量$|\Psi(t)>$的归一化条件表示为

$$<\Psi(t)|\Psi(t)>=1 \tag{5.1-5}$$

5.1-3 算符的表示

按照狄喇克引用的符号，一个线性算符就用相应一个抽象的符号$\hat{A}$表示。它对右矢空间中任一右矢$|>$作用的结果，映射为这个右矢空间中相应的另一右矢$|>'$，记为

$$|>'=\hat{A}|> \tag{5.1-6}$$

它对右矢空间的对偶左矢空间中任一左矢$<|$作用的结果，为这个左矢空间中相应的另一左矢$'<|$，记为

$$'<|=<|\hat{A} \tag{5.1-7}$$

必须指出，即使左矢$<b|$和右矢$|b>$是一对共轭矢量，而一个线性算符$\hat{A}$对左矢$<b|$作用的结果$<b|\hat{A}$也不一定与$\hat{A}|b>$共轭。线性算符$\hat{A}$对左矢$<b|$作用的结果定义为满足下式

$$(<b|\hat{A})|a>=<b|(\hat{A}|a>) \tag{5.1-8}$$

式中$|a>$是左矢$<b|$的对偶右矢空间中的任一右矢。可见，上式两边的括号可以撤去，写为$<b|\hat{A}|a>$。

一个线性算符$\hat{A}$对任一个右矢$|b>$作用的结果$\hat{A}|b>$如果与另一个线性算符$\hat{B}$对右矢$|b>$的共轭左矢$<b|$作用的结果$<b|\hat{B}$为一对互为共轭的矢量，则称这两个线性算符$\hat{A}$和$\hat{B}$互为厄密共轭，记为$\hat{B}=\hat{A}^+$、$\hat{A}=\hat{B}^+$。利用式(5.1-4)$<b|a>=<a|b>^*$，将式中$|b>$用$\hat{A}|b>$替代，$<b|$用$<b|\hat{A}^+$替代，就得到线性算符$\hat{A}$与其厄密共轭算符$\hat{A}^+$之间的关系式

$$<b|\hat{A}^+|a>=<a|\hat{A}|b>^* \tag{5.1-9}$$

式中$|a>$和$|b>$是右矢空间中的任意两个矢量。

一个线性算符$\hat{A}$如果满足条件$\hat{A}^+=\hat{A}$，则称为自轭算符或厄密算符。由式(5.1-9)可知，线性厄密算符$\hat{A}$满足关系式

$$<b|\hat{A}|a>=<a|\hat{A}|b>^* \tag{5.1-10}$$

以上式(5.1-9)和式(5.1-10)与§3.1中的式(3.1-23)和式

(3.1-29)分别是一致的。§3.2 中已经说过，力学量算符必须是线性厄密算符。力学量 F 在体系一个运动状态 $|\Psi(t)>$ 下的期望值表示为

$$\overline{F}(t) = <\Psi(t)|\hat{F}|\Psi(t)> \qquad (5.1\text{-}11)$$

其中 $|\Psi(t)>$ 设已经归一化，即 $<\Psi(t)|\Psi(t)>=1$。上式与式(3.2-8)是一致的。对照式(5.1-10)可直接看出，力学量的期望值是实数。

除以上所述之外，狄喇克还将任一右矢 $|a>$ 与其对偶空间中的任一左矢 $<b|$ 依次左右并列，构成一种线性算符 $|a><b|$。它对任意右矢 $|c>$ 的作用定义为

$$(|a><b|)|c> = |a>(<b|c>) \qquad (5.1\text{-}12)$$

意为将右矢 $|c>$ 投影到右矢 $|a>$ 上，其投影后的模长等于右矢 $|a>$ 模长的 $|<b|c>|$ 倍。它对任意左矢 $<c|$ 的作用定义为

$$<c|(|a><b|) = (<c|a>)<b| \qquad (5.1\text{-}13)$$

意为将左矢 $<c|$ 投影到左矢 $<b|$ 上，投影后的模长等于左矢 $<b|$ 模长的 $|<c|a>|$ 倍。因而，$|a><b|$ 称为投影算符。它显然是线性的，但一般说来不是厄密的，而有[请读者利用式(5.1-9)自行验证]

$$(|a><b|)^{+} = |b><a| \qquad (5.1\text{-}14)$$

可见只有 $|a><a|$ 是厄密算符。通常使用的投影算符是

$$\left.\begin{array}{l} \hat{P}_a = |a><a|, \\ \text{其中}|a>\text{已经归一化：}\quad <a|a>=1 \end{array}\right\} \qquad (5.1\text{-}15)$$

或者

$$\left.\begin{array}{l} \hat{P} = \sum\limits_i |a_i><a_i|, \\ \text{其中诸}|a_1>\text{、}|a_2>\text{、}\cdots\text{已经正交归一化：} \\ <a_i|a_j> = \delta_{ij} \end{array}\right\} \qquad (5.1\text{-}16)$$

于是有

$$\hat{P}^{+} = \hat{P}, \qquad \hat{P}^2 = \hat{P} \qquad (5.1\text{-}17)$$

5.1-4 基矢量组的正交归一性和完备性表示式

基矢量组的诸矢量如果分立可数，记为$\{|e_i>\}$，则其正交归一性表示为

$$<e_i|e_j>=\delta_{ij} \tag{5.1-18}$$

又，将任一右矢$|>$按此基矢量组展开：

$$|>=\sum_i \eta_i|e_i> \tag{5.1-19}$$

再用基左矢$<e_j|$作用于上式两边，并且利用式(5.1-18)，就得到上式中展开系数的表示式为

$$\eta_i=<e_i|>,\qquad i=1,2,3,\cdots \tag{5.1-20}$$

代回式(5.1-19)，有

$$|>=\sum_i |e_i><e_i|>$$

注意到右矢$|>$是任意的，故得到

$$\sum_i |e_i><e_i|=\hat{1} \tag{5.1-21}$$

这是一个算符等式，右边$\hat{1}$是单位算符，左边是投影算符。上式就是基矢量组$\{|e_i>\}$的完备性表示式。其含意是：由每个基矢量构成的投影算符$|e_i><e_i|$之总和等于单位算符$\hat{1}$，即总投影算符$\sum_i|e_i><e_i|$将空间中的任一个矢量都投影为该矢量本身，表明这个基矢量组所张开的空间与它所在的空间重合，故这个基矢量组是完备的。

基矢量组的诸矢量如果连续变化不可数，记为$\{|e>\}$，则其正交归一性和完备性分别表示为

$$<e|e'>=\delta(e-e') \tag{5.1-22}$$

和

$$\int de|e><e|=\hat{1} \tag{5.1-23}$$

体系的任一态矢量$|\Psi(t)>$若用基矢量组的完备性表示式作

用，就意味着它按这个基矢组展开：

$$
\begin{aligned}
|\Psi(t)> &= \hat{1}\,|\Psi(t)> \\
&= \sum_i |e_i><e_i|\Psi(t)> \\
&= \sum_i \eta_i(t)\,|e_i>
\end{aligned}
\tag{5.1-24}
$$

或

$$
\begin{aligned}
|\Psi(t)> &= \hat{1}\,|\Psi(t)> \\
&= \int \mathrm{d}e\,|e><e|\Psi(t)> \\
&= \int \mathrm{d}e\,\eta_e(t)\,|e>
\end{aligned}
\tag{5.1-25}
$$

式中诸 $\eta_i(t)=<e_i|\Psi(t)>$ $(i=1,2,3,\cdots)$ 或 $\eta_e(t)=<e|\Psi(t)>$（e 连续可变）是展开系数。一个力学量算符 $\hat{F}$ 也可以写成算符展开形式。将算符 $\hat{F}$ 的本征值方程写为

$$
\hat{F}|\lambda_i>=\lambda_i|\lambda_i> \tag{5.1-26}
$$

其中，$\{\lambda_i\}$ 是算符 $\hat{F}$ 的本征值谱（不失一般性，假定其本征值谱完全分立）；$\{|\lambda_i>\}$ 是算符 $\hat{F}$ 的正交归一化本征矢量完备组，有下列关系式成立：

$$
<\lambda_i|\lambda_j>=\delta_{ij} \tag{5.1-27}
$$

$$
\sum_i |\lambda_i><\lambda_i| = \hat{1} \tag{5.1-28}
$$

利用式(5.1-28)和式(5.1-26)，这个力学量算符 $\hat{F}$ 可以表示为

$$
\begin{aligned}
\hat{F} &= \hat{F}\,\hat{1} \\
&= \sum_i \hat{F}|\lambda_i><\lambda_i| \\
&= \sum_i \lambda_i|\lambda_i><\lambda_i|
\end{aligned}
\tag{5.1-29}
$$

表明力学量算符可以由其本征值谱和正交归一化本征矢量完备组共同来完全确定。

以上按照狄喇克引用的符号，用抽象的形式来表示体系的态

矢量和力学量算符，表示方式显明简捷，便于公式推演。但是，难于作具体计算。于是还有必要寻求体系的态矢量和力学量算符的各种具体表示方式，这就是说要引入表象。

§5.2 态矢量的表象

5.2-1 表象的概念

在由体系态矢量所张成的黑伯特空间中引入表象，就是在空间中取一正交归一化基矢量完备组以建立坐标系；将体系的态矢量用在这个基矢量组下的分量集合表示——写成一列矩阵或函数形式，将力学量算符用它对全部基矢量作用结果的分量集合表示——写成方矩阵或微分、积分运算形式，再将量子力学的基本关系式和基本方程写成相应的矩阵运算或微分、积分运算式。

具体来说，取体系的一个力学量完全集合$\{\hat{F}_1,\hat{F}_2,\cdots,\hat{F}_N\}$，将它笼统地记为$\hat{Q}$；用$\hat{Q}$的正交归一化本征矢量完备组作为坐标系的基矢量组，所建立的表象就称为$\hat{Q}$表象。体系态矢量在此坐标系基矢量组下的分量集合称为这个态矢量在$\hat{Q}$表象的表示。在$\hat{Q}$表象，体系的态矢量和力学量算符具体为怎样的表示形式，视$\hat{Q}$的本征值谱是分立谱或是连续谱而异，不过实质上都是矩阵形式。另外，$\hat{Q}$表象的基矢量组不随时间变化；体系的态矢量是时间的函数，在$\hat{Q}$表象反映为态矢量在基矢量组下的诸分量是时间的函数。

5.2-2 态矢量的表象

将体系的一个态矢量简记为$|t\rangle$，归一化后，按$\hat{Q}$的正交归一化本征矢量完备组展开。如果$\hat{Q}$的本征值谱完全分立，记为$\{Q_i\}$，其相应的正交归一化本征矢量完备组记为$\{|Q_i\rangle\}$，则有下列关系式成立：

$$\langle Q_i | Q_j \rangle = \delta_{ij} \tag{5.2-1}$$

$$\sum_i |Q_i\rangle\langle Q_i| = \hat{1} \tag{5.2-2}$$

将式(5.2-2)两边作用于态矢量$|t\rangle$，得展开式

$$\begin{aligned}|t\rangle &= \sum_i |Q_i\rangle\langle Q_i|t\rangle \\ &= \sum_i C_i(t)|Q_i\rangle\end{aligned} \tag{5.2-3}$$

式中展开系数

$$C_i(t) = \langle Q_i|t\rangle, \qquad i = 1,2,3,\cdots \tag{5.2-4}$$

是态矢量$|t\rangle$在第 i 个基矢量$|Q_i\rangle$下的分量；展开系数的集合$\{\langle Q_i|t\rangle\}$是归一化态矢量$|t\rangle$在基矢量组$\{|Q_i\rangle\}$下的分量集合，将它排成一列矩阵，就是态矢量$|t\rangle$在 $\hat{Q}$ 表象的表示，因为它与$|t\rangle$一一对应且相互唯一确定：

$$|t\rangle \longleftrightarrow \Psi^{(Q)}(t) = \begin{pmatrix} \langle Q_1|t\rangle \\ \langle Q_2|t\rangle \\ \vdots \\ \langle Q_i|t\rangle \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{5.2-5}$$

并且，$\Psi^{(Q)}(t)$显然也是已归一化的(归一化表示式见§5.4中的5.4-1段)。

如果 $\hat{Q}$ 的本征值谱完全连续，记为$\{Q\}$，其相应的本征矢量完备组记为$\{|Q\rangle\}$，则有

$$\langle Q|Q'\rangle = \delta(Q-Q') \tag{5.2-6}$$

$$\int dQ\,|Q\rangle\langle Q| = \hat{1} \tag{5.2-7}$$

态矢量$|t\rangle$的展开式可写为

$$\begin{aligned}|t\rangle &= \int dQ\,|Q\rangle\langle Q|t\rangle \\ &= \int dQ\,C_Q(t)|Q\rangle\end{aligned} \tag{5.2-8}$$

式中展开系数

$$C_Q(t) = \langle Q|t \rangle \tag{5.2-9}$$

是态矢量$|t\rangle$在基矢量$|Q\rangle$下的分量；展开系数集合$\{\langle Q|t\rangle\}$仍是归一化态矢量$|t\rangle$在基矢量组$\{|Q\rangle\}$下的分量集合，它与$|t\rangle$一一对应且相互唯一确定，也称为态矢量$|t\rangle$在$\hat{Q}$表象的表示。但是，由于$\hat{Q}$的本征值连续变化不可数，展开系数的集合$\{\langle Q|t\rangle\}$难于排成一列矩阵，却可以看作$\hat{Q}$的本征值的函数（以$\hat{Q}$的本征值Q作为自变量，Q变化遍及整个本征值谱），故记为$\Psi(Q,t)$，通常称它为$\hat{Q}$表象的波函数或态函数，有

$$|t\rangle \longleftrightarrow \Psi(Q,t)| = \{\langle Q|t \rangle\} \tag{5.2-10}$$

并且，$\Psi(Q,t)$也是已经归一化的。例如，在单粒子一维运动体系态矢量所张成的黑伯特空间中建立坐标表象。因为坐标算符$\hat{x}$的本征值谱是完全连续谱，在$(-\infty,\infty)$区域内取所有实数值，记$\hat{x}$的正交归一化本征矢量完备组为$\{|x\rangle\}$，故体系态矢量$|t\rangle$在$\hat{x}$表象的表示为$\{\langle x|t\rangle\}=\Psi(x,t)$，其中自变量$x$是坐标算符$\hat{x}$的本征值。同样，如果建立动量表象，因为动量算符$\hat{p}$的本征值谱也是完全连续谱，在$(-\infty,\infty)$区域内取所有实数值，记$\hat{p}$的正交归一化本征矢量完备组为$\{|p\rangle\}$，则体系态矢量$|t\rangle$在$\hat{p}$表象的表示为$\{\langle p|t\rangle\}=\Psi(p,t)$，通常改记为$C(p,t)$，这在单粒子三维运动情况下就是§2.1的$C(\boldsymbol{p},t)$式(2.1-18)，以动量算符的本征值作为自变量。

若欲具体求出体系态矢量的$\hat{Q}$表象表示式，通常须先应用量子条件求出体系的哈密顿算符$\hat{H}$在$\hat{Q}$表象的表示式（见§5.3），再在$\hat{Q}$表象求解薛定谔方程（见§5.4）。

§5.3 力学量算符的表象

5.3-1 算符的表象

黑伯特空间中的一个算符是一个自身映射，它将空间中的任一矢量映射为同一空间中的相应一个矢量。因此，只要确定了一个算符 $\hat{A}$ 对其所在空间中的每一个矢量 $|>$ 作用的结果 $\hat{A}|>$，则这个算符就确定了。对于一个线性算符 $\hat{A}$ 来说，由于每一个矢量 $|>$ 都可以按空间中的一个基矢量组 $\{|e_i>\}$ 展开：

$$|>=\sum_i \eta_i |e_i> \tag{5.3-1}$$

给出一个矢量 $|>$ 意味着给出了它在基矢量组 $\{|e_i>\}$ 下的一组展开系数 $\{\eta_i\}$，而且又有

$$\begin{aligned}\hat{A}|>&=\hat{A}\sum_i \eta_i |e_i> \\ &=\sum_i \eta_i \hat{A}|e_i>\end{aligned} \tag{5.3-2}$$

故一个线性算符可以由确定它对它所在黑伯特空间中一个基矢量完备组的作用结果 $\{\hat{A}|e_i>\}$ 而被确定。

在 $\hat{Q}$ 表象，是用 $\hat{Q}$ 的正交归一化本征矢量完备组当作基矢量组的。一个力学量算符 $\hat{F}$ 对 $\hat{Q}$ 的一个本征矢量作用的结果是一个矢量，它在基矢量组下的分量集合是这一个矢量在 $\hat{Q}$ 表象的表示；于是算符 $\hat{F}$ 对 $\hat{Q}$ 的全部本征矢量作用的结果在基矢量组下的分量集合可以排成一个方矩阵，它完全确定算符 $\hat{F}$，就是这个力学量算符 $\hat{F}$ 在 $\hat{Q}$ 表象的表示。

具体地说，设 $\hat{Q}$ 的本征值谱完全分立，记其正交归一化本征矢量完备组为 $\{|Q_i>\}$。力学量算符 $\hat{F}$ 对 $\hat{Q}$ 的一个本征矢 $|Q_i>$ 作用的结果为 $\hat{F}|Q_i>$，它在 $\hat{Q}$ 表象基矢量组下的分量集合为 $\{<Q_j|\hat{F}|Q_i>\}$ $(j=1,2,3,\cdots)$，可以排成一列的矩阵；而算符 $\hat{F}$

对 $\hat{Q}$ 的全部本征矢量$\{|Q_i>\}$作用的结果为$\{\hat{F}|Q_i>\}$ ($i=1,2,3,\cdots$)，它们在 $\hat{Q}$ 表象基矢量组下的分量集合为$\{<Q_j|\hat{F}|Q_i>\}$ ($j,i=1,2,3,\cdots$)，可以排成一个方矩阵。记

$$F_{ji}=<Q_j|\hat{F}|Q_i> \tag{5.3-3}$$

称为算符 $\hat{F}$ 在 $\hat{Q}$ 表象的第 j 行第 i 列矩阵元，将集合$\{F_{ji}\}$ ($j,i=1,2,3,\cdots$)排成方矩阵

$$\hat{F}^{(Q)}=\begin{pmatrix} F_{11}, & F_{12}, & \cdots, & F_{1i}, & \cdots \\ F_{21}, & F_{22}, & \cdots, & F_{2i}, & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ F_{j1}, & F_{j2}, & \cdots, & F_{ji}, & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \tag{5.3-4}$$

这就是力学量算符 $\hat{F}$ 在 $\hat{Q}$ 表象的表示。实际上，由力学量算符 $\hat{F}$ 对体系任一个态矢量$|t>$作用的表示式

$$\hat{F}|t>=|t>' \tag{5.3-5}$$

两边用左矢$<Q_j|$ ($j=1,2,3,\cdots$)由左作用，再利用式(5.2-2)，有

$$\sum_i <Q_j|\hat{F}|Q_i><Q_i|t>=<Q_j|t>', \qquad j=1,2,3,\cdots \tag{5.3-6}$$

这就是式(5.3-5)在 $\hat{Q}$ 表象的表示：

$$\begin{pmatrix} F_{11}, & F_{12}, & \cdots, & F_{1i}, & \cdots \\ F_{21}, & F_{22}, & \cdots, & F_{2i}, & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ F_{j1}, & F_{j2}, & \cdots, & F_{ji}, & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}\begin{pmatrix} <Q_1|t> \\ <Q_2|t> \\ \vdots \\ <Q_i|t> \\ \vdots \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} <Q_1|t>' \\ <Q_2|t>' \\ \vdots \\ <Q_j|t>' \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{5.3-7}$$

可见，力学量算符 $\hat{F}$ 在 $\hat{Q}$ 表象的表示就是方矩阵式(5.3-4)。至于如何由式(5.3-3)具体计算出一个力学量算符在一个表象的诸矩阵元须视实际情况而定，但总需要应用到相应的量子条件(下一章§6.2中得出电子的自旋算符即是一个实例)。对于一个有经典对应的力学量来说，在有些情形下可以借助于再取另外一个表象(例如坐标表象)以作具体计算：

$$\begin{aligned} F_{ji} &= \langle Q_j|\hat{F}|Q_i\rangle \\ &= \iint \mathrm{d}x\mathrm{d}x' \langle Q_j|x\rangle\langle x|\hat{F}|x'\rangle\langle x'|Q_i\rangle \\ &= \iint \psi^*_{Q_j}(x)F_{xx'}\psi_{Q_i}(x')\mathrm{d}x\mathrm{d}x' \end{aligned} \tag{5.3-8}$$

在坐标表象求出 $\hat{Q}$ 的本征函数和算符 $\hat{F}$ 的矩阵元后，代入上式直接计算可得，其中 $F_{xx'}$ 的计算要应用基本量子条件，见本节下面所述。

如果 $\hat{Q}$ 的本征值谱为连续谱，记其正交归一化本征矢量完备组为$\{|Q\rangle\}$，则由式(5.3-5)$\hat{F}|t\rangle=|t\rangle'$，两边用左矢$\langle Q|$由左作用，再利用式(5.2-7)，有

$$\int \mathrm{d}Q' \langle Q|\hat{F}|Q'\rangle\langle Q'|t\rangle = \langle Q|t\rangle' \tag{5.3-9}$$

记

$$F_{QQ'} = \langle Q|\hat{F}|Q'\rangle \tag{5.3-10}$$

为算符 $\hat{F}$ 在 $\hat{Q}$ 表象的第 Q 行第 Q' 列矩阵元，则式(5.3-9)可写成

$$\int F_{QQ'}\Psi(Q',t)\mathrm{d}Q' = \Psi'(Q,t) \tag{5.3-11}$$

这就是式(5.3-5)在 $\hat{Q}$ 表象的表示。式中，力学量算符 $\hat{F}$ 在 $\hat{Q}$ 表象的表示($F_{QQ'}$)仍是一个方矩阵；但是实际上，由于 $\hat{Q}$ 的本征值连续变化不可数，使得矩阵不可能排列出来，而演化成微商运算等形式(见下面所述)。

由式(5.3-3)和式(5.3-10)可知，单位算符 $\hat{1}$ 在 $\hat{Q}$ 表象为单位矩阵，矩阵元等于 δ_{ji}或 $\delta(Q-Q')$。算符 $\hat{Q}$ 及 $\hat{Q}$ 的函数在 $\hat{Q}$ 表

象称为在自身表象，其表示为对角矩阵，对角矩阵元等于算符的本征值。例如，由式(5.5-3)，有

$$Q_{ji} = \langle Q_j|\hat{Q}|Q_i\rangle = Q_i\delta_{ji} \qquad (5.3\text{-}12)$$

对角元 $Q_{ii}=Q_i$ 是算符 $\hat{Q}$ 的第 i 个本征值。

5.3-2 几个基本表象

为简明起见，在单粒子一维运动体系的态矢量所张成的黑伯特空间中建立表象。

1. 坐标表象(也称为薛定谔表象)

坐标算符 $\hat{x}$ 的本征值谱是完全连续谱，在$(-\infty,\infty)$区域内取所有实数值。相应的正交归一化本征矢量完备组记为$\{|x\rangle\}$，将其作为基矢量组，其正交归一性和完备性分别表示为

$$\langle x|x'\rangle = \delta(x-x') \qquad (5.3\text{-}13)$$

和

$$\int \mathrm{d}x\,|x\rangle\langle x| = \hat{1} \qquad (5.3\text{-}14)$$

坐标算符 $\hat{x}$ 在 $\hat{x}$ 表象的表示形式可以如下求得。由式(5.3-10)可知，矩阵元等于

$$x_{x'x''} = \langle x'|\hat{x}|x''\rangle = x''\delta(x'-x'') \qquad (5.3\text{-}15)$$

又由

$$|\;\rangle' = \hat{x}|\;\rangle \qquad (5.3\text{-}16)$$

式中$|\;\rangle$是任一右矢，在 $\hat{x}$ 表象有

$$\langle x|\;\rangle' = \int \mathrm{d}x'\,\langle x|\hat{x}|x'\rangle\langle x'|\;\rangle$$

利用式(5.3-15)，即

$$\psi'(x) = \int x'\delta(x-x')\psi(x')\mathrm{d}x' = x\psi(x) \qquad (5.3\text{-}17)$$

可见

$$\hat{x} = x \qquad (5.3\text{-}18)$$

再求动量算符 $\hat{p}$ 在 $\hat{x}$ 表象的表示形式。矩阵元 $p_{xx'}=$

$<x|\hat{p}|x'>$可以如下求出。利用§3.4中的例3.4-2中引入的线性幺正算符$\hat{U}_1(\hat{p},\xi)=\mathrm{e}^{-i\xi\hat{p}/\hbar}$[见式(3.4-22),式中$\xi$为实参量,$\hat{p}$是动量算符],应用基本量子条件,可以推导出式(3.4-28)。表明$\hat{U}_1(\hat{p},\xi)|x'>$也是坐标算符$\hat{x}$的相应于本征值为$(x'+\xi)$的本征矢量:

$$\hat{U}_1(\hat{p},\xi)|x'>=C|x'+\xi> \tag{5.3-19}$$

由于线性幺正变换不改变一个矢量的模长,得$C=1$,故有

$$\begin{aligned}<x|\hat{U}_1(\hat{p},\xi)|x'>&=<x|x'+\xi>\\&=\delta(x-x'-\xi)\end{aligned} \tag{5.3-20}$$

上式左边将$\hat{U}_1(\hat{p},\xi)$按ξ展开:

$$\begin{aligned}&<x|\hat{U}_1(\hat{p},\xi)|x'>=<x|\mathrm{e}^{-i\xi\hat{p}/\hbar}|x'>\\&=<x|1-\frac{i}{\hbar}\xi\hat{p}+\hat{O}(\hat{p},\xi)|x'>\\&=<x|x'>-\frac{i}{\hbar}\xi<x|\hat{p}|x'>+<x|\hat{O}(\hat{p},\xi)|x'>\end{aligned}$$

再于两边取实参量$\xi\to0$,得到矩阵元

$$\begin{aligned}p_{xx'}&=<x|\hat{p}|x'>\\&=\lim_{\xi\to0}\frac{\delta(x-x'-\xi)-\delta(x-x')-<x|\hat{O}(\hat{p},\xi)|x'>}{\frac{i}{\hbar}(-\xi)}\\&=\frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}(x-x')}\delta(x-x')\end{aligned} \tag{5.3-21}$$

又由

$$|>'=\hat{p}|> \tag{5.3-22}$$

在$\hat{x}$表象有

$$<x|>'=\int\mathrm{d}x'<x|\hat{p}|x'><x'|>$$

利用式(5.3-21),即

$$\psi'(x)=\int\frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}\delta(x-x')}{\mathrm{d}(x-x')}\psi(x')\mathrm{d}x'$$

作分部积分,并且设$\psi(x')$在$x'\to\pm\infty$处等于零,有

$$\psi'(x) = \frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\psi(x) \tag{5.3-23}$$

可见

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \tag{5.3-24}$$

特别要强调的是，上式的得出应用了基本量子条件。

至于欲求一个有经典对应的力学量算符 $\hat{F}(\hat{x},\hat{p})$ 在 $\hat{x}$ 表象的表示，可以同于上面的讨论，假定算符 $\hat{F}(\hat{x},\hat{p})$ 可以按 $\hat{x}$ 和 $\hat{p}$ 展开成幂级数，利用式(5.3-15)、(5.3-18)、(5.3-21)和式(5.3-24)，就得到

$$\hat{F} = F(x, \frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}) \tag{5.3-25}$$

其中算符 $\hat{F}$ 对坐标算符 $\hat{x}$ 和动量算符 $\hat{p}$ 的函数关系不变。

2. 动量表象（也称为傅里叶表象）

动量算符 $\hat{p}$ 的本征值谱也是完全连续的，在$(-\infty,\infty)$区域内取所有实数值。相应的正交归一化本征矢量完备组记为$\{|p\rangle\}$，将其作为基矢量组，其正交归一性和完备性分别表示为

$$\langle p|p'\rangle = \delta(p-p') \tag{5.3-26}$$

和

$$\int \mathrm{d}p\,|p\rangle\langle p| = \hat{1} \tag{5.3-27}$$

类同于对坐标表象的讨论，可得动量算符 $\hat{p}$ 在 $\hat{p}$ 表象的矩阵元和算符表示形式分别是

$$p_{p'p''} = p''\delta(p'-p'') \tag{5.3-28}$$

和

$$\hat{p} = p \tag{5.3-29}$$

再给出坐标算符 $\hat{x}$ 在 $\hat{p}$ 表象的表示形式。利用例 3.4-3 中引入的线性幺正算符 $\hat{U}_2(\hat{x},\eta)=\mathrm{e}^{i\eta\hat{x}/\hbar}$[见式(3.4-32)，式中 η 为实参量，$\hat{x}$ 是坐标算符)，应用基本量子条件，最后可得

$$x_{pp'} = i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}(p-p')}\delta(p-p') \tag{5.3-30}$$

$$\hat{x} = i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}p} \qquad (5.3\text{-}31)$$

而一个有经典对应的力学量算符 $\hat{F}(\hat{x},\hat{p})$在 $\hat{p}$ 表象的表示形式是

$$\hat{F} = F(i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}p}, p) \qquad (5.3\text{-}32)$$

式中算符 $\hat{F}$ 对 $\hat{x}$ 和 $\hat{p}$ 的函数关系不变。

3. 能量表象(也称为哈密顿表象)

这就要分别具体地就逐个给出的体系来分析。

例 5.3-1 一维谐振子的能量表象。

一维谐振子的哈密顿算符为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 \qquad (5.3\text{-}33)$$

其本征值谱完全分立,为

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\,\omega, \qquad n = 0,1,2,3,\cdots$$

相应的正交归一化本征矢量完备组记为$\{|n>\}$,将其作为基矢量组,有

$$< n|n' > = \delta_{nn'} \qquad (5.3\text{-}34)$$

$$\sum_n |n >< n| = \hat{1} \qquad (5.3\text{-}35)$$

一维谐振子的哈密顿算符在自身表象是对角矩阵,矩阵元等于

$$(n + \frac{1}{2})\hbar\,\omega\delta_{nn'}, \qquad n,n' = 0,1,2,3,\cdots$$

即有

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\hbar\,\omega, & 0, & 0, & \cdots \\ 0, & \frac{3}{2}\hbar\,\omega, & 0, & \cdots \\ 0, & 0, & \frac{5}{2}\hbar\,\omega, & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \qquad (5.3\text{-}36)$$

下面求坐标算符 $\hat{x}$ 和动量算符 $\hat{p}$ 在一维谐振子能量表象的表示矩阵。参见§3.4 例3.4-5 中所述，引入算符 $\hat{a}$ 和 $\hat{a}^+$，它们与算符 $\hat{x}$ 和 $\hat{p}$ 的关系如式(3.4-67)和式(3.4-68)所示。应用基本量子条件 $\hat{x}\hat{p}-\hat{p}\hat{x}=i\hbar$，有式(3.4-70)

$$\hat{a}\hat{a}^+ - \hat{a}^+\hat{a} = \hat{1} \tag{5.3-37}$$

可得到式(3.4-85)和式(3.4-84)两式：

$$\hat{a}|n> = \sqrt{n}\,|n-1> \tag{5.3-38}$$

和

$$\hat{a}^+|n> = \sqrt{n+1}\,|n+1> \tag{5.3-39}$$

因而，算符 $\hat{a}$ 和 $\hat{a}^+$ 的矩阵元分别为

$$a_{nn'} = <n|\hat{a}|n'> = \sqrt{n'}\,\delta_{n,n'-1} \tag{5.3-40}$$

和

$$a^+_{nn'} = <n|\hat{a}^+|n'> = \sqrt{n'+1}\,\delta_{n,n'+1} \tag{5.3-41}$$

于是得到 $\hat{a}$ 和 $\hat{a}^+$ 的矩阵为

$$\hat{a} = \begin{pmatrix} 0, & \sqrt{1}, & 0, & 0, & \cdots \\ 0, & 0, & \sqrt{2}, & 0, & \cdots \\ 0, & 0, & 0, & \sqrt{3}, & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \end{pmatrix} \tag{5.3-42}$$

$$\hat{a}^+ = \begin{pmatrix} 0, & 0, & 0, & 0, & \cdots \\ \sqrt{1}, & 0, & 0, & 0, & \cdots \\ 0, & \sqrt{2}, & 0, & 0, & \cdots \\ 0, & 0, & \sqrt{3}, & 0, & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \end{pmatrix} \tag{5.3-43}$$

再利用坐标算符 $\hat{x}$ 和动量算符 $\hat{p}$ 与算符 $\hat{a}$ 和 $\hat{a}^+$ 的关系式(3.4-67)和式(3.4-68)，就得到算符 $\hat{x}$ 和 $\hat{p}$ 在一维谐振子能量表象的矩阵元和矩阵分别为

$$x_{nn'} = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2}\left(\sqrt{n'}\,\delta_{n,n'-1} + \sqrt{n'+1}\,\delta_{n,n'+1}\right) \tag{5.3-44}$$

$$p_{nn'} = -i\left(\frac{m\hbar\omega}{2}\right)^{1/2}\left(\sqrt{n'}\,\delta_{n,n'-1} - \sqrt{n'+1}\,\delta_{n,n'+1}\right)$$

(5.3-45)

和

$$\hat{x} = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2}\begin{pmatrix} 0, & \sqrt{1}, & 0, & 0, & 0, & \cdots \\ \sqrt{1}, & 0, & \sqrt{2}, & 0, & 0, & \cdots \\ 0, & \sqrt{2}, & 0, & \sqrt{3}, & 0, & \cdots \\ 0, & 0, & \sqrt{3}, & 0, & \sqrt{4}, & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & & \end{pmatrix}$$

(5.3-46)

$$\hat{p} = -i\left(\frac{m\hbar\omega}{2}\right)^{1/2}\begin{pmatrix} 0, & \sqrt{1}, & 0, & 0, & 0, & \cdots \\ -\sqrt{1}, & 0, & \sqrt{2}, & 0, & 0, & \cdots \\ 0, & -\sqrt{2}, & 0, & \sqrt{3}, & 0, & \cdots \\ 0, & 0, & -\sqrt{3}, & 0, & \sqrt{4}, & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & & \end{pmatrix}$$

(5.3-47)

由以上所述看出，应用基本量子条件，就能够得出坐标算符、动量算符以及任一个有经典对应的力学量算符在坐标表象、动量表象和能量表象的表示形式；再通过表象变换（见§5.5），还可以得到在其它表象的表示形式。量子力学第四条假设所指出的由量子条件确定相应的力学量算符，在这里又一次得到证实。

§ 5.4　量子力学公式及方程的表象表述

5.4-1　体系态矢量的归一化条件

体系的一个运动状态态矢量$|t\rangle$的归一化表示式按狄喇克符号可写为式(5.1-5)

$$\langle t|t\rangle = 1 \tag{5.4-1}$$

在$\hat{Q}$表象，如果$\hat{Q}$的本征值谱完全分立，记相应的正交归一化本征矢量完备组为$\{|Q_i\rangle\}$，利用其完备性式(5.2-2)，上式写为

$$\sum_i \langle t|Q_i\rangle\langle Q_i|t\rangle = 1$$

即

$$\sum_i \langle Q_i|t\rangle^* \langle Q_i|t\rangle = 1 \tag{5.4-2}$$

写成矩阵表示式

$$(\langle Q_1|t\rangle^*, \langle Q_2|t\rangle^*, \cdots, \langle Q_i|t\rangle^*, \cdots)\begin{pmatrix}\langle Q_1|t\rangle \\ \langle Q_2|t\rangle \\ \vdots \\ \langle Q_i|t\rangle \\ \vdots\end{pmatrix} = 1 \tag{5.4-3}$$

它就是体系态矢量的归一化条件在$\hat{Q}$表象的表述形式，记作

$$\Psi^{(Q)+}(t)\Psi^{(Q)}(t) = 1 \tag{5.4-4}$$

如果$\hat{Q}$的本征值谱完全连续，记相应的正交归一化本征矢量完备组为$\{|Q\rangle\}$，利用其完备性式(5.2-7)，则式(5.4-1)可写为

$$\int \mathrm{d}Q \langle t|Q\rangle\langle Q|t\rangle = 1$$

即

$$\int \Psi^*(Q,t)\Psi(Q,t)\mathrm{d}Q = 1 \tag{5.4-5}$$

这就是体系态矢量的归一化条件在 $\hat{Q}$ 表象的表述形式。例如，单粒子在一维空间势场中运动，运动状态态矢量在坐标 $\hat{x}$ 表象记为 $\Psi(x,t)$，归一化条件写成

$$\int \Psi^*(x,t)\Psi(x,t)\mathrm{d}x = 1 \tag{5.4-6}$$

5.4-2 力学量在体系一个态下的期望值

使用狄喇克符号表述，力学量 F 在体系一个运动状态 $|t>$ 下的期望值为

$$\overline{F} = <t|\hat{F}|t> \tag{5.4-7}$$

式中设 $|t>$ 已经归一化。在 $\hat{Q}$ 表象，如果 $\hat{Q}$ 的本征值谱完全分立，利用式(5.2-2)，上式可写为

$$\begin{aligned}\overline{F} &= \sum_i \sum_j <t|Q_i><Q_i|\hat{F}|Q_j><Q_j|t> \\ &= \sum_i \sum_j <Q_i|t>^* F_{ij}^{(Q)} <Q_j|t>\end{aligned}$$

写成矩阵表示式，即

$$\overline{F} = (<Q_1|t>^*, <Q_2|t>^*, \cdots, <Q_i|t>^*, \cdots) \cdot \begin{pmatrix} F_{11}^{(Q)}, & \cdots, & F_{1j}^{(Q)}, & \cdots \\ F_{21}^{(Q)}, & \cdots, & F_{2j}^{(Q)}, & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ F_{i1}^{(Q)}, & \cdots, & F_{ij}^{(Q)}, & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} <Q_1|t> \\ <Q_2|t> \\ \vdots \\ <Q_j|t> \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{5.4-8}$$

记为

$$\overline{F} = \Psi^{(Q)+}(t)\hat{F}^{(Q)}\Psi^{(Q)}(t) \tag{5.4-9}$$

式中，$\Psi^{(Q)}(t)$ 满足归一化条件式(5.4-4)。

如果 $\hat{Q}$ 的本征值谱完全连续，利用式(5.2-7)，则期望值式(5.4-7)可写为

$$\overline{F} = \iint \mathrm{d}Q\mathrm{d}Q' <t|Q><Q|\hat{F}|Q'><Q'|t>$$

$$=\iint \Psi^{*}(Q,t)F_{QQ'}\Psi(Q',t)\mathrm{d}Q\mathrm{d}Q' \qquad (5.4\text{-}10)$$

它最终的表示式还须视式中 $F_{QQ'}$ 而定。但是，式中态函数 $\Psi(Q,t)$ 肯定满足归一化条件式(5.4-5)。

例 5.4-1 单粒子在一维势场中运动，求体系的哈密顿算符

$$\hat{H}=\frac{\hat{p}^{2}}{2m}+V(\hat{x}) \qquad (5.4\text{-}11)$$

在运动状态 $|t>$ 下的期望值在坐标表象的表示式。

在坐标 $\hat{x}$ 表象，式(5.4-10)中的 $F_{QQ'}$ 具体是

$$\begin{aligned}H_{xx'}&=<x|\frac{\hat{p}^{2}}{2m}+V(\hat{x})|x'>\\&=\frac{1}{2m}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}x''<x|\hat{p}|x''><x''|\hat{p}|x'>\\&\quad+V(x')\delta(x-x')\\&=\frac{1}{2m}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}\delta(x-x'')}{\mathrm{d}(x-x'')}\frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}\delta(x''-x')}{\mathrm{d}(x''-x')}\mathrm{d}x''\\&\quad+V(x')\delta(x-x')\\&=-\frac{\hbar^{2}}{2m}\frac{\mathrm{d}^{2}}{\mathrm{d}x'^{2}}\delta(x-x')+V(x')\delta(x-x')\end{aligned} \qquad (5.4\text{-}12)$$

式中用到以狄喇克符号表示的式(3.3-7)。代入式(5.4-10)，得到

$$\begin{aligned}\overline{H}&=\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^{*}(x,t)[-\frac{\hbar^{2}}{2m}\frac{\mathrm{d}^{2}}{\mathrm{d}x'^{2}}\delta(x-x')\\&\quad+V(x')\delta(x-x')]\Psi(x',t)\mathrm{d}x\mathrm{d}x'\\&=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^{*}(x,t)[-\frac{\hbar^{2}}{2m}\frac{\mathrm{d}^{2}}{\mathrm{d}x^{2}}+V(x)]\Psi(x,t)\mathrm{d}x\end{aligned} \qquad (5.4\text{-}13)$$

推演过程中进行过分部积分运算。这推广到在三维空间中运动的情况就是式(2.1-34)。

5.4-3 力学量算符的本征值方程及方程的求解

一个力学量算符 $\hat{F}$，不失一般性，设其本征值谱完全分立，其本征值方程的抽象形式写为

$$\hat{F}|\lambda_n> = \lambda_n|\lambda_n>, \qquad n = 1,2,3,\cdots \tag{5.4-14}$$

在 $\hat{Q}$ 表象，如果 $\hat{Q}$ 的本征值谱完全分立，则由式(5.2-5)可知算符 $\hat{F}$ 的本征矢量 $|\lambda_n>$ 可表示为

$$|\lambda_n> \xrightarrow[\hat{Q}\text{表象}]{} \phi_{\lambda_n}^{(Q)} = \begin{pmatrix} <Q_1|\lambda_n> \\ <Q_2|\lambda_n> \\ \vdots \\ <Q_i|\lambda_n> \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{5.4-15}$$

算符 $\hat{F}$ 由式(5.3-4)所示是方矩阵，故得到算符 $\hat{F}$ 的本征值方程式(5.4-14)在 $\hat{Q}$ 表象的表述形式是矩阵方程。事实上，将方程式(5.4-14)左乘 $<Q_i|$，$i=1,2,3,\cdots$，再利用式(5.2-2)，有

$$\sum_j <Q_i|\hat{F}|Q_j><Q_j|\lambda_n> = \lambda_n <Q_i|\lambda_n>,$$

$$i = 1,2,3,\cdots$$

写成矩阵形式就是

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots & F_{1j} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & \cdots & F_{2j} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \\ F_{i1} & F_{i2} & \cdots & F_{ij} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} <Q_1|\lambda_n> \\ <Q_2|\lambda_n> \\ \vdots \\ <Q_j|\lambda_n> \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$$= \lambda_n \begin{pmatrix} <Q_1|\lambda_n> \\ <Q_2|\lambda_n> \\ \vdots \\ <Q_i|\lambda_n> \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{5.4-16}$$

下面求解这个方程。记

$$a_i^{(\lambda_n)} = \langle Q_i | \lambda_n \rangle \tag{5.4-17}$$

方程改写成

$$\begin{pmatrix} F_{11}-\lambda_n & F_{12} & \cdots & F_{1i} & \cdots & F_{1j} & \cdots \\ F_{21} & F_{22}-\lambda_n & \cdots & F_{2i} & \cdots & F_{2j} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ F_{i1} & F_{i2} & \cdots & F_{ii}-\lambda_n & \cdots & F_{ij} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1^{(\lambda_n)} \\ a_2^{(\lambda_n)} \\ \vdots \\ a_j^{(\lambda_n)} \\ \vdots \end{pmatrix} = 0$$

(5.4-18)

它是一个线性齐次代数方程组

$$\sum_j (F_{ij} - \lambda_n \delta_{ij}) a_j^{(\lambda_n)} = 0, \qquad i = 1,2,3,\cdots \tag{5.4-19}$$

这个方程组有非平庸解的充分必要条件是系数行列式等于零，即

$$\det \begin{vmatrix} F_{11}-\lambda_n & F_{12} & \cdots & F_{1i} & \cdots & F_{1j} & \cdots \\ F_{21} & F_{22}-\lambda_n & \cdots & F_{2i} & \cdots & F_{2j} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ F_{i1} & F_{i2} & \cdots & F_{ii}-\lambda_n & \cdots & F_{ij} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix} = 0$$

(5.4-20)

它称为久期方程。求解久期方程可以得到力学量算符 $\hat{F}$ 的本征值谱$\{\lambda_n\}$。再将所求得的每一个本征值 $\lambda_n(n=1,2,3,\cdots)$逐一代回方程组式(5.4-19)，这个方程组中将有一个方程不再是独立的。对于一个本征值 λ_n，求解方程组式(5.4-19)，可以得出 $a_2^{(\lambda_n)}$、$a_3^{(\lambda_n)}$、…、$a_i^{(\lambda_n)}$、…、$a_j^{(\lambda_n)}$、…对 $a_1^{(\lambda_n)}$ 的一组线性关系式；将它们排成一列矩阵，并且以 $a_1^{(\lambda_n)}$ 为待定的归一化常数，这就是力学量算符 $\hat{F}$ 的相应于本征值 λ_n 的本征矢量[待归一化，利用下一段(5.4-4)的式(5.4-29)可使之归一化]。

在 $\hat{Q}$ 表象，如果 $\hat{Q}$ 的本征值谱完全连续，则由式(5.2-10)知算符 $\hat{F}$ 的本征矢量$|\lambda_n\rangle$表示为

$$|\lambda_n> \xrightarrow[\hat{Q}\text{表象}]{} \phi_{\lambda_n}^{(Q)} = \phi_{\lambda_n}(Q) \qquad (5.4\text{-}21)$$

将方程式(5.4-14)左乘$<Q|$，再利用式(5.2-7)，有

$$\int dQ' < Q|\hat{F}|Q' >< Q'|\lambda_n >= \lambda_n < Q|\lambda_n >$$

即

$$\int F_{QQ'}\phi_{\lambda_n}(Q')dQ' = \lambda_n\phi_{\lambda_n}(Q) \qquad (5.4\text{-}22)$$

这就是力学量算符 $\hat{F}$ 的本征值方程式(5.4-14)在 $\hat{Q}$ 表象的表述形式，其最终的形式还须视方程中 $F_{QQ'}$ 而定。例如，容易验证单粒子一维运动的动量算符 $\hat{p}$ 在坐标 $\hat{x}$ 表象的本征值方程，利用式(5.3-21)可以得出方程式(3.3-13)。

5.4-4 力学量算符的本征矢量组的正交归一性和完备性表示式

力学量算符 $\hat{F}$ 的本征矢量组$\{|\lambda_n>\}$的正交归一性和完备性表示式，按狄喇克符号，可分别写为

$$< \lambda_n|\lambda_m >= \delta_{nm} \qquad (5.4\text{-}23)$$

和

$$\sum_n |\lambda_n >< \lambda_n| = \hat{1} \qquad (5.4\text{-}24)$$

在 $\hat{Q}$ 表象，如果 $\hat{Q}$ 的本征值谱完全分立，则利用式(5.2-2)，由式(5.4-23)可得算符 $\hat{F}$ 的本征矢量组正交归一性写为

$$\begin{aligned}\delta_{n,m} &=< \lambda_n|\lambda_m > \\ &= \sum_i < \lambda_n|Q_i >< Q_i|\lambda_m > \\ &= \sum_i < Q_i|\lambda_n >^* < Q_i|\lambda_m > \qquad (5.4\text{-}25)\end{aligned}$$

写成矩阵表示式：

$$(< Q_1|\lambda_n >^*, < Q_2|\lambda_n >^*,$$

$$\cdots, <Q_i|\lambda_n>^*, \cdots)\begin{pmatrix}<Q_1|\lambda_m> \\ <Q_2|\lambda_m> \\ \vdots \\ <Q_i|\lambda_m> \\ \vdots\end{pmatrix} = \delta_{nm} \quad (5.4\text{-}26)$$

记为

$$\phi_{\lambda_n}^{(Q)+}\phi_{\lambda_m}^{(Q)} = \delta_{nm} \quad (5.4\text{-}27)$$

式中，矩阵 ψ^+ 是矩阵 ψ 的厄密共轭、即转置共轭矩阵。特别是，本征矢量 $|\lambda_n>$ 的归一化条件表示为

$$\sum_i |<Q_i|\lambda_n>|^2 = 1 \quad (5.4\text{-}28)$$

记为

$$\phi_{\lambda_n}^{(Q)+}\phi_{\lambda_n}^{(Q)} = 1 \quad (5.4\text{-}29)$$

又，算符 $\hat{F}$ 的本征矢量组完备性由式(5.4-24)有

$$\begin{aligned}\hat{1} &= \sum_n |\lambda_n><\lambda_n| \\ &= \sum_n (\sum_i |Q_i><Q_i|\lambda_n>)(\sum_j <\lambda_n|Q_j><Q_j|) \\ &= \sum_n \sum_{i,j} <Q_i|\lambda_n><Q_j|\lambda_n>^*(|Q_i><Q_j|)\end{aligned}$$

对比 $\hat{Q}$ 的正交归一化本征矢量组完备性的式(5.2-2)

$$\sum_i |Q_i><Q_i| = \hat{1}$$

得到

$$\sum_n <Q_j|\lambda_n>^* <Q_i|\lambda_n> = \delta_{ji} \quad (5.4\text{-}30)$$

这就是算符 $\hat{F}$ 的本征矢量组完备性在 $\hat{Q}$ 表象的表示式。

在 $\hat{Q}$ 表象，如果 $\hat{Q}$ 的本征值谱完全连续，则利用式(5.2-7)，由式(5.4-23)可得算符 $\hat{F}$ 的本征矢量组正交归一性为

$$\begin{aligned}\delta_{nm} &= <\lambda_n|\lambda_m> \\ &= \int dQ <\lambda_n|Q><Q|\lambda_m>\end{aligned}$$

$$=\int \mathrm{d}Q < Q|\lambda_n>^* < Q|\lambda_m>$$

即

$$\int \phi_{\lambda_n}^*(Q)\phi_{\lambda_m}(Q)\mathrm{d}Q = \delta_{nm} \tag{5.4-31}$$

特别是，本征矢量$|\lambda_n>$的归一化条件为

$$\int |\phi_{\lambda_n}(Q)|^2\mathrm{d}Q = 1 \tag{5.4-32}$$

又，算符 $\hat{F}$ 的本征矢量组完备性由式(5.4-24)有

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{1}} &= \sum_n |\lambda_n>< \lambda_n| \\ &= \sum_n (\int \mathrm{d}Q|Q>< Q|\lambda_n>)(\int \mathrm{d}Q' < \lambda_n|Q' >< Q'|) \\ &= \sum_n \iint \mathrm{d}Q\mathrm{d}Q' < Q'|\lambda_n>^* < Q|\lambda_n> (|Q>< Q'|)\end{aligned}$$

对比 $\hat{Q}$ 的正交归一化本征矢量组完备性的式(5.2-7)

$$\int \mathrm{d}Q|Q>< Q| = \hat{\mathbf{1}}$$

得到

$$\sum_n < Q'|\lambda_n>^* < Q|\lambda_n> = \delta(Q' - Q)$$

即

$$\sum_n \phi_{\lambda_n}^*(Q')\phi_{\lambda_n}(Q) = \delta(Q' - Q) \tag{5.4-33}$$

这就是算符 $\hat{F}$ 的本征矢量组完备性在 $\hat{Q}$ 表象的表示式。

例如在坐标 $\hat{x}$ 表象，因为坐标算符 $\hat{x}$ 的本征值谱为在$(-\infty,\infty)$区域内的完全连续谱，故算符 $\hat{F}$ 的本征矢量$|\lambda_n>$记为$\phi_{\lambda_n}(x)$，本征矢量组的正交归一性和完备性表示式分别写为

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi_{\lambda_n}^*(x)\phi_{\lambda_m}(x)\mathrm{d}x = \delta_{nm} \tag{5.4-34}$$

和

$$\sum_n \phi_{\lambda_n}^*(x')\phi_{\lambda_n}(x) = \delta(x' - x) \tag{5.4-35}$$

5.4-5 力学量在体系一个态下可能取值的几率分布

不失一般性，仍设力学量算符 $\hat{F}$ 的本征值谱完全分立，记相应的正交归一化本征矢量完备组为$\{|\lambda_n>\}$。将体系一个运动状态的归一化态矢量$|t>$按$\{|\lambda_n>\}$展开

$$|t>=\sum_n C_n(t)|\lambda_n> \tag{5.4-36}$$

展开系数

$$C_n(t)=<\lambda_n|t>, \qquad n=1,2,3,\cdots \tag{5.4-37}$$

称为几率幅，展开系数$C_n(t)$的绝对值平方为体系在态$|t>$下力学量 F 取值为 λ_n 的几率。

几率幅 $C_n(t)$式(5.4-37)在 $\hat{Q}$ 表象，如果 $\hat{Q}$ 的本征值谱完全分立，利用式(5.2-2)，为

$$\begin{aligned}C_n(t)&=\sum_i<\lambda_n|Q_i><Q_i|t>\\&=\sum_i<Q_i|\lambda_n>^*<Q_i|t>\\&=(<Q_1|\lambda_n>^*,<Q_2|\lambda_n>^*,\cdots,<Q_i|\lambda_n>^*,\cdots)\\&\quad\cdot\begin{pmatrix}<Q_1|t>\\<Q_2|t>\\\vdots\\<Q_i|t>\\\vdots\end{pmatrix}\end{aligned} \tag{5.4-38}$$

记成

$$C_n(t)=\phi_{\lambda_n}^{(Q)+}\Psi^{(Q)}(t), \qquad n=1,2,3,\cdots \tag{5.4-39}$$

式中$\phi_{\lambda_n}^{(Q)}$和 $\Psi^{(Q)}(t)$分别是力学量算符 $\hat{F}$ 的本征矢量$|\lambda_n>$和体系的态矢量$|t>$在 $\hat{Q}$ 表象的表示矩阵。

如果 $\hat{Q}$ 的本征值谱完全连续，则利用式(5.2-7)，有

$$C_n(t)=\int dQ<\lambda_n|Q><Q|t>$$

$$=\int\phi_{\lambda_n}^*(Q)\Psi(Q,t)\mathrm{d}Q,\qquad n=1,2,3,\cdots \tag{5.4-40}$$

例如，单粒子在一维势场中运动，在坐标 $\hat{x}$ 表象，体系的归一化态函数记为 $\Psi(x,t)$，上式写成

$$C_n(t)=\int\phi_{\lambda_n}^*(x)\Psi(x,t)\mathrm{d}x,\quad n=1,2,3,\cdots \tag{5.4-41}$$

这就是式(3.2-14)。

5.4-6 薛定谔方程

薛定谔方程用抽象形式表述为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|t>=\hat{H}|t> \tag{5.4-42}$$

在 $\hat{Q}$ 表象，如果 $\hat{Q}$ 的本征值谱完全分立，记相应的正交归一化本征矢量完备组为 $\{|Q_i>\}$，注意到 $\hat{Q}$ 的本征矢量不随时间变化，将方程式(5.4-42)两边左乘 $<Q_i|$ $(i=1,2,3,\cdots)$，再利用式(5.2-2)，方程写成

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}<Q_i|t>=\sum_j<Q_i|\hat{H}|Q_j><Q_j|t>,$$
$$i=1,2,3,\cdots$$

即为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix}<Q_1|t>\\<Q_2|t>\\\vdots\\<Q_i|t>\\\vdots\end{pmatrix}$$
$$=\begin{pmatrix}H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1j} & \cdots\\H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2j} & \cdots\\\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\H_{i1} & H_{i2} & \cdots & H_{ij} & \cdots\\\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\end{pmatrix}\begin{pmatrix}<Q_1|t>\\<Q_2|t>\\\vdots\\<Q_j|t>\\\vdots\end{pmatrix} \tag{5.4-43}$$

记为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi^{(Q)}(t) = \hat{H}\Psi^{(Q)}(t) \tag{5.4-44}$$

是矩阵方程。

如果 $\hat{Q}$ 的本征值谱完全连续，记相应的正交归一化本征矢量完备组为$\{|Q>\}$，用$<Q|$左乘方程式(5.4-42)两边，再利用式(5.2-7)，方程写成

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} < Q|t > = \int \mathrm{d}Q' < Q|\hat{H}|Q' > < Q'|t >$$

即为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi(Q,t) = \int H_{QQ'}\Psi(Q',t)\mathrm{d}Q' \tag{5.4-45}$$

它形式上是一个微分积分方程，但是具体形式还须视方程中的$H_{QQ'}$而定。

例 5.4-1 单粒子在一维空间中运动，哈密顿算符设为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) \tag{5.4-46}$$

在坐标 $\hat{x}$ 表象，方程式(5.4-45)中的 $H_{QQ'}$ 具体是 $H_{xx'}$ 式(5.4-12)，代入方程式(5.4-45)，方程具体写成

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,t) &= \int_{-\infty}^{\infty}\Big[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\delta(x-x')}{\mathrm{d}x'^2} \\ &\quad + V(x')\delta(x-x')\Big]\Psi(x',t)\mathrm{d}x' \\ &= \Big[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + V(x)\Big]\Psi(x,t) \end{aligned} \tag{5.4-47}$$

这推广到在三维空间中运动的情况就是式(2.3-10)。在动量表象，方程式(5.4-45)中的$H_{QQ'}$具体是

$$H_{pp'} = < p|\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x})|p' >$$

$$=\frac{p'^2}{2m}\delta(p-p')$$

$$+\iint \mathrm{d}x\mathrm{d}x' < p|x> < x|V(\hat{x})|x' > < x'|p' >$$

$$=\frac{p'^2}{2m}\delta(p-p')$$

$$+\iint \psi_p^*(x)V(x')\delta(x-x')\psi_{p'}(x')\mathrm{d}x\mathrm{d}x'$$

$$=\frac{p'^2}{2m}\delta(p-p')$$

$$+\frac{1}{2\pi\hbar}\int V(x)\mathrm{e}^{-i(p-p')x/\hbar}\mathrm{d}x$$

$$=\frac{p'^2}{2m}\delta(p-p')+u(p-p') \tag{5.4-48}$$

式中$<x|p>=\psi_p(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\mathrm{e}^{ipx/\hbar}$是动量算符的本征矢量$|p>$在坐标表象的表示式，式中第二项是$V(x)$的付里叶展开分量：

$$\left.\begin{aligned} V(x) &= \int u(p)\mathrm{e}^{ipx/\hbar}\mathrm{d}p \\ u(p) &= \frac{1}{2\pi\hbar}\int V(x)\mathrm{e}^{-ipx/\hbar}\mathrm{d}x \end{aligned}\right\} \tag{5.4-49}$$

代回方程式(5.4-45)，得到薛定谔方程在动量表象写成

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(p,t)=\frac{p^2}{2m}\Psi(p,t)+\int u(p-p')\Psi(p',t)\mathrm{d}p' \tag{5.4-50}$$

是微分积分方程。

5.4-7 基本量子条件

量子力学中所有用抽象形式表示的算符之间的关系式在$\hat{Q}$表象都仍然成立。例如，讨论单粒子一维运动情况下的基本量子条件

$$\hat{x}\hat{p}-\hat{p}\hat{x}=i\hbar \tag{5.4-51}$$

在 $\hat{Q}$ 表象，如果 $\hat{Q}$ 的本征值谱完全分立，利用式(5.2-2)有

$$\sum_j <Q_k|\hat{x}|Q_j><Q_j|\hat{p}|Q_k>$$
$$-\sum_j <Q_k|\hat{p}|Q_j><Q_j|\hat{x}|Q_k>$$
$$=<Q_k|i\hbar|Q_k>, \qquad k=1,2,3,\cdots$$

即

$$\sum_j [x_{kj}p_{jk}-p_{kj}x_{jk}]=i\hbar, \qquad k=1,2,3,\cdots$$

写成矩阵表示式

$$\begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1j} & \cdots \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2j} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ x_{k1} & x_{k2} & \cdots & x_{kj} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}\begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & \cdots & p_{1k} & \cdots \\ p_{21} & p_{22} & \cdots & p_{2k} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ p_{j1} & p_{j2} & \cdots & p_{jk} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}$$

$$-\begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & \cdots & p_{1j} & \cdots \\ p_{21} & p_{22} & \cdots & p_{2j} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ p_{k1} & p_{k2} & \cdots & p_{kj} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1k} & \cdots \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2k} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ x_{j1} & x_{j2} & \cdots & x_{jk} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}=i\hbar$$

(5.4-52)

这就是基本量子条件式(5.4-51)在 $\hat{Q}$ 表象的表述形式。如果 $\hat{Q}$ 的本征值谱完全连续，利用式(5.2-7)，则有

$$\int dQ''<Q|\hat{x}|Q''><Q''|\hat{p}|Q'>$$
$$-\int dQ''<Q|\hat{p}|Q''><Q''|\hat{x}|Q'>$$
$$=<Q|i\hbar|Q'>$$

即

$$\int [x_{QQ''}p_{Q''Q'}-p_{QQ''}x_{Q''Q'}]dQ''=i\hbar\,\delta(Q-Q') \quad (5.4-53)$$

它就是基本量子条件式(5.4-51)在 $\hat{Q}$ 表象的表述形式，再具体化要视方程中 $\hat{x}$ 和 $\hat{p}$ 的矩阵元而定。例如在坐标表象，利用式(5.3-15)和式(5.3-21)，上式具体写成

$$\int\left[x''\delta(x-x'')\frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}\delta(x''-x')}{\mathrm{d}(x''-x')}-\frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}\delta(x-x'')}{\mathrm{d}(x-x'')}x'\delta(x''-x')\right]\mathrm{d}x''=i\hbar\,\delta(x-x')$$

即

$$x\frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}\delta(x-x')}{\mathrm{d}(x-x')}-\frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}\delta(x-x')}{\mathrm{d}(x-x')}x'=i\hbar\,\delta(x-x') \tag{5.4-54}$$

再将上式两边乘以体系的任一状态波函数 $\Psi(x',t)$ 并对 x' 积分，作分部积分以后注意到波函数 $\Psi(x,t)$ 的任意性，得到

$$x\frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}-\frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}x=i\hbar \tag{5.4-55}$$

它就是基本量子条件式(5.4-51)在坐标表象的表述形式。

§5.5 表象变换

现在来建立体系的一个态矢量及一个力学量算符在两个不同表象之间的变换关系。

5.5-1 两个表象的基矢量组之间的变换

设黑伯特空间中某基矢量组为 $\{|e_i>\}$，是已正交归一化的完备组。现在对这个基矢量组的全部矢量作一个线性么正变换 $\hat{U}$

$$|e_i>\xrightarrow{\hat{U}}\hat{U}|e_i>=|e_i>',\qquad i=1,2,3,\cdots$$

由于线性么正变换不改变矢量的内积，故 $\{|e_i>'\}$ 也是正交归一化的，并且显然矢量的个数也没有改变，因而 $\{|e_i>'\}$ 也可以作为这个空间的正交归一化基矢量完备组。反之，设同一空间中有两个

正交归一化基矢量完备组$\{|e_i>\}$和$\{|e_i>'\}$，由某一线性算符$\hat{U}$联系，即

$$|e_i>' = \hat{U}|e_i>, \qquad i = 1,2,3,\cdots$$

因为

$$(\hat{U}^+\hat{U})_{ij} = <e_i|\hat{U}^+\hat{U}|e_j>$$
$$= '<e_i|e_j>' = \delta_{ij}$$

有

$$\hat{U}^+\hat{U} = \hat{1}$$

并且

$$(\hat{U}\hat{U}^+)_{ij} = <e_i|\hat{U}\hat{U}^+|e_j>$$
$$= \sum_k <e_i|\hat{U}|e_k><e_k|\hat{U}^+|e_j>$$
$$= \sum_k <e_i|e_k>''<e_k|e_j>$$
$$= <e_i|e_j> = \delta_{ij}$$

故又有

$$\hat{U}\hat{U}^+ = \hat{1}$$

可见，$\hat{U}$是线性么正算符。

因此，在一个黑伯特空间中如果建立有$\hat{Q}$表象，记其正交归一化基矢量完备组为$\{|Q_i>\}$，又建立有$\hat{P}$表象，记其正交归一化基矢量完备组为$\{|P_i>\}$，不失一般性，设$\hat{Q}$和$\hat{P}$的本征值谱均完全分立，则这两个基矢量组之间可以用一个线性么正算符$\hat{U}$联系起来，即

$$|Q_i> = \hat{U}|P_i>, \qquad i = 1,2,3,\cdots \tag{5.5-1}$$

这里，算符$\hat{U}$将$\hat{P}$表象的基矢量组变换为$\hat{Q}$表象的基矢量组，而逆算符$\hat{U}^{-1}$则将$\hat{Q}$表象的基矢量组变换为$\hat{P}$表象的基矢量组

$$|P_i> = \hat{U}^{-1}|Q_i> = \hat{U}^+|Q_i>, \qquad i = 1,2,3,\cdots \tag{5.5-2}$$

写成矩阵形式，由式(5.5-1)，利用基矢量组$\{|P_i>\}$的完备性表示

式，有

$$|Q_i>=\hat{U}|P_i>=\sum_j |P_j><P_j|\hat{U}|P_i>,$$

$$i=1,2,3,\cdots$$

故 $\hat{P}$ 表象的基矢量组变换为 $\hat{Q}$ 表象的基矢量组可表示为

$$\begin{aligned}&(|Q_1>,|Q_2>,\cdots,|Q_i>,\cdots)\\ &=(|P_1>,|P_2>,\cdots,|P_j>,\cdots)\\ &\quad\cdot\begin{pmatrix}U_{11} & U_{12} & \cdots & U_{1i} & \cdots\\ U_{21} & U_{22} & \cdots & U_{2i} & \cdots\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ U_{j1} & U_{j2} & \cdots & U_{ji} & \cdots\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\end{pmatrix}\end{aligned} \qquad (5.5\text{-}3)$$

由上式反过来得 $\hat{Q}$ 表象的基矢量组变换为 $\hat{P}$ 表象的基矢量组的矩阵表示式为

$$\begin{aligned}&(|P_1>,|P_2>,\cdots|P_j>,\cdots)\\ &=(|Q_1>,|Q_2>,\cdots|Q_i>,\cdots)\hat{U}^{-1}\\ &=(|Q_1>,|Q_2>,\cdots,|Q_i>,\cdots)\\ &\quad\cdot\begin{pmatrix}U_{11} & U_{21} & \cdots & U_{j1} & \cdots\\ U_{12} & U_{22} & \cdots & U_{j2} & \cdots\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ U_{1i} & U_{2i} & \cdots & U_{ji} & \cdots\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\end{pmatrix}^*\end{aligned} \qquad (5.5\text{-}4)$$

式中么正变换矩阵 $\hat{U}$ 的逆矩阵 $\hat{U}^{-1}=\hat{U}^{+}=\hat{\tilde{U}}^{*}$。上两式中矩阵 $\hat{U}$ 的矩阵元为

$$\begin{aligned}U_{ji}&=<P_j|\hat{U}|P_i>\\ &=<P_j|(\hat{U}^{+}\hat{U})\hat{U}|P_i>\\ &=<Q_j|\hat{U}|Q_i>\end{aligned} \qquad (5.5\text{-}5)$$

特别是将式(5.5-2)换成左矢关系式后代入上式，有

$$U_{ji}=<P_j|Q_i> \qquad (5.5\text{-}6)$$

在坐标表象，上式写为

$$U_{ji}=\int \mathrm{d}x < P_j|x >< x|Q_i >$$
$$=\int \psi_{P_j}^*(x)\psi_{Q_i}(x)\mathrm{d}x \tag{5.5-7}$$

由上述可知，只要给出同一黑伯特空间中两个不同表象的正交归一化基矢量完备组，就可以求出它们之间的变换矩阵。

5.5-2 态矢量的表象变换

体系的一个态矢量 $|t>$ 在 $\hat{Q}$ 表象和 $\hat{P}$ 表象分别表示为

$$\Psi^{(Q)}(t)=\begin{pmatrix} < Q_1|t > \\ < Q_2|t > \\ \vdots \\ < Q_i|t > \\ \vdots \end{pmatrix} \quad 和 \quad \Psi^{(P)}(t)=\begin{pmatrix} < P_1|t > \\ < P_2|t > \\ \vdots \\ < P_i|t > \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{5.5-8}$$

由式(5.5-2)，有

$$< P_i|t >=< Q_i|\hat{U}|t >=\sum_j < Q_i|\hat{U}|Q_j >< Q_j|t >$$
$$=\sum_j U_{ij} < Q_j|t >, \qquad i=1,2,3,\cdots$$

得到态矢量 $|t>$ 由 $\hat{Q}$ 表象变换到 $\hat{P}$ 表象的变换关系式为

$$\begin{pmatrix} < P_1|t > \\ < P_2|t > \\ \vdots \\ < P_i|t > \\ \vdots \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & \cdots & U_{1j} & \cdots \\ U_{21} & U_{22} & \cdots & U_{2j} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ U_{i1} & U_{i2} & \cdots & U_{ij} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}\begin{pmatrix} < Q_1|t > \\ < Q_2|t > \\ \vdots \\ < Q_j|t > \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{5.5-9}$$

记为

$$\Psi^{(P)}(t)=\hat{U}\Psi^{(Q)}(t) \tag{5.5-10}$$

式中，变换矩阵 $\hat{U}$ 就是式(5.5-1)和式(5.5-2)中线性幺正算符 $\hat{U}$ 的表示矩阵，矩阵元由式(5.5-6)所示。

例 5.5-1 由坐标表象变换到动量表象。变换矩阵元由式(5.5-6)可得

$$U_{pr} = \langle \boldsymbol{p} | \boldsymbol{r} \rangle = \psi_p^*(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar} \quad (5.5\text{-}11)$$

态矢量的变换关系式由式(5.5-9)知为

$$C(\boldsymbol{p},t) = \int \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar} \Psi(\boldsymbol{r},t) \mathrm{d}\tau \quad (5.5\text{-}12)$$

与式(2.1-18)一致。

5.5-3 力学量算符的表象变换

一个力学量算符 $\hat{F}$ 在 $\hat{Q}$ 表象和 $\hat{P}$ 表象的矩阵元分别表示为

$$\left.\begin{aligned} F_{ij}^{(Q)} &= \langle Q_i | \hat{F} | Q_j \rangle \\ F_{ij}^{(P)} &= \langle P_i | \hat{F} | P_j \rangle \end{aligned}\right\} \quad (5.5\text{-}13)$$

和

由式(5.5-2)有

$$\begin{aligned} \langle P_i | \hat{F} | P_j \rangle &= \langle Q_i | \hat{U}\hat{F}\hat{U}^+ | Q_j \rangle \\ &= \sum_l \sum_k \langle Q_i | \hat{U} | Q_l \rangle \langle Q_l | \hat{F} | Q_k \rangle \langle Q_k | \hat{U}^+ | Q_j \rangle \end{aligned}$$

即

$$\begin{aligned} F_{ij}^{(P)} &= \sum_l \sum_k U_{il} F_{lk}^{(Q)} U_{kj}^+ \\ &= (U F^{(Q)} U^+)_{ij} \end{aligned}$$

得到力学量算符 $\hat{F}$ 由 $\hat{Q}$ 表象变换到 $\hat{P}$ 表象的变换关系式为

$$\hat{F}^{(P)} = \hat{U} \hat{F}^{(Q)} \hat{U}^+ \quad (5.5\text{-}14)$$

式中，变换矩阵 $\hat{U}$ 的矩阵元由式(5.5-6)所示。

5.5-4 不同表象的等价性

由以上所述，应用量子条件，体系的态矢量及力学量算符可以由抽象表示得到在不同表象的具体表示形式。态矢量和力学量算

符在不同表象的表示形式分别都是不一样的。但是，态矢量和力学量算符本身只是描述体系的量子态和表示力学量的数学量，不是可以直接观测的物理量；而不同表象之间由线性么正变换相联系，线性么正变换不改变体系的由态矢量和力学量算符所表述的物理性质。

首先，线性么正变换不改变一个力学量算符的本征值谱，即不改变这个力学量的所有可能取值。事实上，记力学量算符 $\hat{F}$ 的本征值方程为

$$\hat{F}|\lambda_n> = \lambda_n|\lambda_n>, \qquad n = 1,2,3,\cdots \qquad (5.5\text{-}15)$$

本征值谱为$\{\lambda_n\}$。对方程作线性么正变换 $\hat{U}$：

$$\hat{U}\hat{F}\hat{U}^+ \hat{U}|\lambda_n> = \lambda_n\hat{U}|\lambda_n>, \qquad n = 1,2,3,\cdots$$

写成

$$\hat{F}'|\lambda_n>' = \lambda_n|\lambda_n>', \qquad n = 1,2,3,\cdots \qquad (5.5\text{-}16)$$

看出，算符 $\hat{F}$ 变换成 $\hat{F}' = \hat{U}\hat{F}\hat{U}^+$，本征矢量组$\{|\lambda_n>\}$变换成$\{|\lambda_n>'\}$即$\{\hat{U}|\lambda_n>\}$，但本征值谱没有改变。

同时，线性么正变换也不改变两个矢量的内积，因而不改变一个力学量在体系的一个运动状态下各个可能取值的几率分布。由此，不改变这个力学量在体系这个运动状态下的期望值。

所以说，一个微观体系用抽象方式或者采用不同的表象来描述都是等价的。

习　题

5-1　设体系的某一归一化态矢量为$|t>$，现构造一个线性算符 $\hat{\rho}(t) = |t><t|$。

(1)求算符 $\hat{\rho}(t)$在 $\hat{Q}$ 表象(假定 $\hat{Q}$ 的本征值谱完全连续，其正交归一化本征矢量完备组记为$\{|Q>\}$)的矩阵元并说明其意义；

(2)将力学量算符 $\hat{F}$ 在态$|t>$下的期望值 $F(t)$借助于算符 $\hat{\rho}(t)$表示出来；

(3)证明算符 $\hat{\rho}(t)$是投影算符，满足条件 $\hat{\rho}^+(t) = \hat{\rho}(t)$，$\hat{\rho}^2(t) = \hat{\rho}(t)$，并且

$T_r\hat{\rho}(t)=1$；

(4)证明算符 $\hat{\rho}(t)$ 满足方程 $i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\hat{\rho}(t)=[\hat{H},\hat{\rho}(t)]$；

(5)如果体系哈密顿算符 $\hat{H}$ 不显含时间，求算符 $\hat{\rho}(t)$ 在体系能量表象的矩阵表示。

答：(1)对角元 $\rho_{QQ}(t)=|C_Q(t)|^2$，为粒子在态 $|t>$ 下力学量 $\hat{Q}$ 取值为 Q 的几率密度；

(2)$\bar{F}(t)=\int\mathrm{d}Q(\rho F)_{QQ}=T_r[\hat{\rho}(t)\hat{F}]$

(5)$\rho_{mn}(t)=\rho_{mn}(0)\exp[-\frac{i}{\hbar}(E_m-E_n)t]$

5-2　分别在坐标表象、动量表象、自身能量表象写出一维无限深方势阱 $\left(V(x)=\begin{cases}\infty, & x<0,x>a\\ 0, & 0\leqslant x\leqslant a\end{cases}\right)$ 中粒子基态的波函数。

答：坐标表象 $\psi_1(x)=\begin{cases}\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi x}{a}, & 0\leqslant x\leqslant a\\ 0, & x<0,\quad x>a\end{cases}$

动量表象　　$C_1(p)=\sqrt{\frac{\pi a}{\hbar}}(1+\mathrm{e}^{-ipa/\hbar})/(\pi^2-\frac{p^2a^2}{\hbar^2})$

自身能量表象　　$\psi_1=\begin{pmatrix}1\\0\\0\\\vdots\\0\end{pmatrix}$

5-3　粒子处于 δ 势阱 $V(x)=-\alpha\delta(x)$，$(\alpha>0)$中，应用动量表象的薛定谔方程，求解其束缚定态的能量本征值及相应的本征函数。

答：$E=-\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2}$，$\phi(p)=\left[\frac{2}{\pi}\left(\frac{m\alpha}{\hbar}\right)^3\right]^{\frac{1}{2}}\frac{1}{p^2+\left(\frac{m\alpha}{\hbar}\right)^2}$

5-4　粒子在一维无限深方势阱 $V(x)=\begin{cases}0, & 0\leqslant x\leqslant a\\ \infty, & x<0,\quad x>a\end{cases}$ 中运动，试求坐标算符 $\hat{x}$ 和动量算符 $\hat{p}$ 在该体系的能量表象的矩阵。

答：$x_{mn}=\begin{cases}-\frac{8mna}{\pi^2(m^2-n^2)^2}, & m\neq n,m-n\text{ 为奇数}\\ 0, & m\neq n,m-n\text{ 为偶数}\end{cases}$　$x_{mm}=\frac{a}{2}$；

$p_{mn}=\frac{\hbar}{i}\frac{2}{a}\frac{mn}{(m^2-n^2)}[1-(-1)^{m-n}]$，$(m\neq n)$，$p_{mm}=0$

5-5　粒子在一维势场 $V(x)$ 中运动，设能谱完全分立，记为 $\{E_n\}$，相应的正交归一化本征矢量完备组为 $\{|n>\}$。试证明下列关系式：

(1) $<n|\hat{p}|n'> = \frac{i}{\hbar}m(E_n - E_{n'})<n|\hat{x}|n'>$，式中 $\hat{p}$ 和 $\hat{x}$ 分别为动量算符和坐标算符；

(2) $\sum_{n'}(E_n - E_{n'})^2|<n|\hat{x}|n'>|^2 = \frac{\hbar^2}{m^2}<n|\hat{p}^2|n>$；

(3) $\sum_{n'}(E_n - E_{n'})|x_{nn'}|^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}$；

(4) $\sum_{n'}(E_n - E_{n'})|e^{ikx}_{nn'}|^2 = -\frac{\hbar^2k^2}{2m}$；

(5) 设 $\hat{F}$ 是一个线性厄密算符，$\hat{H}$ 是体系哈密顿算符，有

$$\sum_{n'}(E_n - E_{n'})|F_{nn'}|^2 = \frac{1}{2} < n|[\hat{F},[\hat{F},\hat{H}]]|n >$$

5-6　试在 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的共同表象分别在

$(a)\ l=1$

$(b)\ l=2$

的角动量子空间中，

(1) 写出轨道角动量算符 $\hat{L}^2$、$\hat{L}_z$、$\hat{L}_x$、$\hat{L}_y$、$\hat{L}_+$ 与 $\hat{L}_-$ 的矩阵表示，其中 $\hat{L}_\pm = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$；

(2) 分别求 $\hat{L}_x$、$\hat{L}_y$ 和 $\hat{L}_z$ 的正交归一化本征矢量组。

答：(a) (1) $\hat{L}^2 = 2\hbar^2\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\0 & 1 & 0\\0 & 0 & 1\end{pmatrix}$，　$\hat{L}_z = \hbar\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\0 & 0 & 0\\0 & 0 & -1\end{pmatrix}$

$\hat{L}_x = \frac{\sqrt{2}}{2}\hbar\begin{pmatrix}0 & 1 & 0\\1 & 0 & 1\\0 & 1 & 0\end{pmatrix}$，　$\hat{L}_y = \frac{\sqrt{2}}{2}\hbar\begin{pmatrix}0 & -i & 0\\i & 0 & -i\\0 & i & 0\end{pmatrix}$

$\hat{L}_+ = \hbar\begin{pmatrix}0 & \sqrt{2} & 0\\0 & 0 & \sqrt{2}\\0 & 0 & 0\end{pmatrix}$，　$\hat{L}_- = \hbar\begin{pmatrix}0 & 0 & 0\\\sqrt{2} & 0 & 0\\0 & \sqrt{2} & 0\end{pmatrix}$

(2) $\hat{L}_x$ 的本征矢量组是

$$\phi_\hbar = \frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\\sqrt{2}\\1\end{pmatrix},\quad \phi_0 = \frac{1}{2}\begin{pmatrix}\sqrt{2}\\0\\-\sqrt{2}\end{pmatrix},\quad \phi_{-\hbar} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\-\sqrt{2}\\1\end{pmatrix}$$

$\hat{L}_y$ 的本征矢量组是

$$\phi_\hbar=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\ \sqrt{2}\,i\\ -1\end{pmatrix},\qquad \phi_0=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}\sqrt{2}\\ 0\\ \sqrt{2}\end{pmatrix},\qquad \phi_{-\hbar}=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\ -\sqrt{2}\,i\\ -1\end{pmatrix}$$

$\hat{L}_z$ 的本征矢量组是 $\phi_\hbar=\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}$，$\phi_0=\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}$，$\phi_{-\hbar}=\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$

5-7　证明一个力学量算符 $\hat{F}$ 如果与轨道角动量算符 $\hat{L}$ 对易：$[\hat{F},\hat{L}]=0$，则这个算符 $\hat{F}$ 在中心势场运动体系的哈密顿算符 $\hat{H}$、轨道角动量算符 $\hat{L}^2$ 及 $\hat{L}_z$ 共同表象中的矩阵必定相对于角量子数 l 和磁量子数 m 而言是对角矩阵。试举一例。

5-8　已知体系的哈密顿算符 $\hat{H}=\begin{pmatrix}2\varepsilon, & 0, & \varepsilon\\ 0, & 2\varepsilon, & 0\\ \varepsilon, & 0, & 2\varepsilon\end{pmatrix}$，试求

(1)体系能量的本征值及相应的在 $\hat{H}$ 表象的正交归一化本征矢量组；

(2)将 $\hat{H}$ 对角化的么正变换矩阵。

答：(1)$E=\varepsilon,2\varepsilon,3\varepsilon$

$$\phi_\varepsilon=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\0\\-1\end{pmatrix},\quad \phi_{2\varepsilon}=\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix},\quad \phi_{3\varepsilon}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix}$$

(2)$\hat{U}=\begin{pmatrix}\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}}\\ 0 & 1 & 0\\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}\end{pmatrix}$

5-9　设体系哈密顿算符为 $\hat{H}=\hbar\omega_0\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}$，某一力学量

$$\hat{B}=b\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\\ 0 & 1 & 0\end{pmatrix}$$

(1)证明 $[\hat{H},\hat{B}]=0$；

(2)求 $\hat{H}$ 与 $\hat{B}$ 共同的正交归一化本征矢量完备组。

答：(2)$\phi_1=\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}$，$\phi_2=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\1\\1\end{pmatrix}$，$\phi_3=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\1\\-1\end{pmatrix}$

5-10　已知体系的哈密顿算符 $\hat{H}$ 及另一力学量算符 $\hat{B}$ 在能量表象的矩阵分别为

$$\hat{H}=\hbar\,\omega_0\begin{pmatrix}1&0&0\\0&2&0\\0&0&2\end{pmatrix},\qquad \hat{B}=b\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

其中 ω_0 和 b 均为正实数。设 $t=0$ 时刻体系在能量表象的态矢量为

$|\Psi(t=0)>=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}\sqrt{2}\\1\\1\end{pmatrix}$，求 $t>0$ 时刻：

(1)体系在能量表象的态矢量；

(2)体系能量的可能取值与相应的几率及期望值；

(3)测量力学量 B 所得的可能取值及相应的几率与 $\hat{B}$ 的期望值；

(4)体系态 $|\Psi(t)>$ 在 $\hat{B}$ 表象的态矢量。

答：(1)在 $\hat{H}$ 表象，$\Psi(t)=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}\sqrt{2}\,e^{i\omega_0t}\\1\\1\end{pmatrix}e^{-2i\omega_0t}$

(2)体系能量可能取值为 $\hbar\omega_0$ 和 $2\hbar\omega_0$，相应几率为$\frac{1}{2}$和$\frac{1}{2}$，$\overline{E}=\frac{3}{2}\hbar\omega_0$

(3)$\hat{B}$ 的本征值谱是 b、b、$-b$，在态 $\Psi(t)$ 下，测得 b 的几率为 $\frac{5}{8}+\frac{\sqrt{2}}{4}\cos\omega_0t$，测得 $-b$ 的几率为$\frac{3}{8}-\frac{\sqrt{2}}{4}\cos\omega_0t$，$\overline{B}=b(\frac{1}{4}+\frac{\sqrt{2}}{2}\cos\omega_0t)$

(4)在 $\hat{B}$ 表象

$$\Psi(t)=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}\frac{1}{\sqrt{2}}+e^{i\omega_0t}\\1\\\frac{1}{\sqrt{2}}-e^{i\omega_0t}\end{pmatrix}e^{-i2\omega_0t}$$

5-11　考察一个二能级体系。设体系哈密顿算符在一个表象的表示式为 $\hat{H}=\begin{pmatrix}E_1&d\\d^*&E_2\end{pmatrix}$，$E_1<E_2$。

(1)试求该体系的二个能级及相应的归一化本征矢量；

(2)假定 $t=0$ 时刻体系态矢量为 $\Psi(0)=\phi_1=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$，求 $t>0$ 时刻体系的态矢量及处于态 $\phi_2=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$ 的几率。

答：(1) $E_{\pm}=\frac{1}{2}(E_1+E_2)\pm\frac{1}{2}\sqrt{(E_1-E_2)^2+4|d|^2}$，

$$\phi_+=N_+\begin{pmatrix}1\\ \alpha+\sqrt{\alpha^2+d^*/d}\end{pmatrix},$$

$$\phi_-=N_-\begin{pmatrix}1\\ \alpha-\sqrt{\alpha^2+d^*/d}\end{pmatrix},$$

式中 $\alpha=\frac{1}{2d}(E_2-E_1)$

(2) $\Psi(t)=\begin{pmatrix}\cos^2\beta e^{-iE_+t/\hbar}+\sin^2\beta e^{-iE_-t/\hbar}\\ \sin\beta\cos\beta e^{-i\nu}(e^{-iE_+t/\hbar}-e^{-iE_-t/\hbar})\end{pmatrix}$

式中 $\beta=\frac{1}{2}\mathrm{tg}^{-1}\left(\frac{2|d|}{E_1-E_2}\right)$，$d=|d|e^{i\nu}$

$$|C_2(t)|^2=\frac{4|d|^2}{4|d|^2+(E_1-E_2)^2}\sin^2\left[\sqrt{(E_1-E_2)^2+4|d|^2}\,t/2\hbar\right]$$

5-12　设线性厄密算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 满足条件 $\hat{A}^2=\hat{B}^2=\hat{1}$，且 $\hat{A}\hat{B}+\hat{B}\hat{A}=0$，$\hat{A}$、$\hat{B}$ 均无简并。求：

(1)在 $\hat{A}$ 表象中，算符 $\hat{A}$、$\hat{B}$ 的矩阵表示；

(2)在 $\hat{B}$ 表象中，算符 $\hat{A}$、$\hat{B}$ 的矩阵表示；

(3)在 $\hat{A}$ 表象中，算符 $\hat{B}$ 的本征矢量；

(4)在 $\hat{B}$ 表象中，算符 $\hat{A}$ 的本征矢量；

(5)由 $\hat{A}$ 表象到 $\hat{B}$ 表象的么正变换矩阵 U。

答：(1) $\hat{A}=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$，$\hat{B}=\begin{pmatrix}0,&e^{i\theta}\\e^{-i\theta},&0\end{pmatrix}$，$\theta$ 为任意位相因子

(2) $\hat{B}=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$，$\hat{A}=\begin{pmatrix}0,&e^{i\theta}\\e^{-i\theta},&0\end{pmatrix}$；

(3) $\phi_{+1}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}e^{i\theta}\\1\end{pmatrix}$，$\phi_{-1}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}e^{i\theta}\\-1\end{pmatrix}$

(4) $\phi_{+1}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}e^{i\theta}\\1\end{pmatrix}$，$\phi_{-1}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}e^{i\theta}\\-1\end{pmatrix}$；

(5)$\hat{U}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} e^{-i\theta} & 1 \\ e^{-i\theta} & -1 \end{pmatrix}$

5-13 (1)证明任何一个厄密矩阵能被一个幺正矩阵对角化；

(2)再由此证明两个厄密矩阵能被同一个幺正矩阵对角化的充要条件是它们相互对易。

5-14 已知算符 $\hat{P}$ 的正交归一化本征矢量完备组在 $\hat{Q}$ 表象的矩阵表示式，试求

(1)基矢量组、

(2)态矢量和力学量算符

从 $\hat{Q}$ 表象变换到 $\hat{P}$ 表象的幺正变换矩阵。

答：设在 $\hat{Q}$ 表象，算符 $\hat{P}$ 的本征矢量为

$$\phi_{P_1}=\begin{pmatrix} P_{11} \\ P_{12} \\ P_{13} \\ \vdots \end{pmatrix},\quad \phi_{P_2}=\begin{pmatrix} P_{21} \\ P_{22} \\ P_{23} \\ \vdots \end{pmatrix},\quad \phi_{P_3}=\begin{pmatrix} P_{31} \\ P_{32} \\ P_{33} \\ \vdots \end{pmatrix},\cdots$$

则：(1)基矢量变换

$$\hat{U}=\begin{pmatrix} P_{11} & P_{21} & P_{31} & \cdots \\ P_{12} & P_{22} & P_{32} & \cdots \\ P_{13} & P_{23} & P_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots \end{pmatrix}$$

(2)态矢量和力学量算符变换

$$\hat{U}'=\begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & P_{13} & \cdots \\ P_{21} & P_{22} & P_{23} & \cdots \\ P_{31} & P_{32} & P_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots \end{pmatrix}^*$$

第六章　电子自旋及一般角动量

在第四章中由理论计算出的氢原子和类氢离子(以及碱金属原子)的能级是基于体系的哈密顿算符写为简单的非相对论性形式

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\hat{r})$$

式中第一项表示原子内核外的一个电子(或原子实外的一个价电子)在质心坐标系的非相对论性动能,第二项是电子与原子核(或原子实)的静电作用势能。尽管按此所获得的理论结果与实验结果相比较符合得很好,但是更精密的实验事实指出,存在着若干原子效应,例如氢原子光谱的精细结构和碱金属原子光谱的精细结构、原子在外弱磁场中光谱线的复杂分裂——反常塞曼(P. Zeeman)效应等,它们是无法由原子体系具有上面形式的哈密顿算符所能说明的,而必须在上式中补充附加的作用项。这类附加的作用项要涉及到在原子内,电子不仅具有"轨道"运动自由度,因而需要用若干力学量(坐标、动量、轨道角动量等)来表征电子"轨道"运动的特性,而且具有内禀运动自由度,因而再需要引入新的力学量,即电子的自旋,来表征电子这种内禀运动的特性,并且还需要计及电子的"轨道"运动与内禀运动之间的耦合及其耦合作用能量。本章的基本目的就是要引入电子的内禀运动自由度以及表征它的力学量:自旋,说明自旋这个力学量具有角动量的一般性质。第一至四节分别叙述电子自旋的引出、电子的自旋算符和自旋态矢量、计入自旋的电子运动态矢量和一般角动量通有的性质。为了探求一个

电子的轨道角动量与自旋之间的耦合，也为了以后便于探求多电子原子内诸电子之间的自旋-自旋耦合、轨道角动量-轨道角动量耦合等，第五节叙述两个独立的角动量之间的耦合。

本章并不打算介绍和解释上面提到的若干原子效应，在以下几章中将陆续对此给出说明，因为其中还需要用到下一章才开始介绍的近似计算方法。本章只引出电子的自旋以及叙述一般角动量的初步理论。论述中要应用量子力学的表象理论。因为电子自旋表征的是电子内禀运动的特性，表述电子自旋不能以电子“轨道”运动的坐标算符的本征值作为自变量，即不能采用“轨道”空间的坐标表象，这里只能采用自旋表象。

§6.1 电子自旋的引出

6.1-1 乌伦贝克-高德斯密特假设

电子自旋的概念历史上最初是由乌伦贝克(G. E. Uhlenbeck)和高德斯密特(S. A. Goudsmit)于 1925 年作为假设提出的。事实上，电子的自旋出自一种相对论性量子效应，它可以由相对论性量子力学波动方程——狄喇克方程从理论上自然地引出。但是，非相对论性的量子力学波动方程——薛定谔方程不可能引出电子的自旋，因而不得不人为地将它以假设的形式附加进非相对论性量子力学中来。

当然，电子自旋假设的提出必须从实验事实出发，并且必须得到实验的直接证实。当时，作为假设根据的典型实验事实有两个:

(1) 碱金属原子光谱的精细结构。其中，主线系和第二辅线系的每一条谱线实际上都是由两条线组成，而第一辅线系和柏格曼线系的每一条谱线则都是由三条线组成。例如，钠原子光谱主线系的第一条线谓之 D 线，是一条很亮的黄线($\lambda \simeq 5893$ Å)，如果用分辨本领较高的光谱仪进行观测，就会发现它是由靠得很近的两条

谱线组成的，一条是 D_1 线，$\lambda=5895.93$ Å，另一条是 D_2 线，$\lambda=5889.96$ Å。

(2) 反常塞曼效应。塞曼于 1896 年发现，若将光源置于外磁场中，原子的光谱线会发生分裂。在磁场足够强的情况下，从垂直于磁场的方向观测，一条谱线分裂成三条；从平行于磁场的方向观测，一条谱线分裂成两条。这个现象由洛伦兹(H. A. Lorentz)甚至应用经典电磁理论就作出了解释，人们通常称它为正常塞曼效应。但是后来人们又发现，原子若是在弱的外磁场中，光谱线会出现复杂的分裂。例如，将钠原子置于外弱磁场中，在垂直于磁场的方向观测，D_1 线和 D_2 线分别分裂成四条和六条，而在平行于磁场的方向观测，则分别分裂为两条和四条。这应用经典理论完全不能解释，因而人们通常称它为反常塞曼效应。实际上，"反常"的属正常，"正常"的反倒是特殊情况。

关于上述两个实验事实，后面两章中将分别给出具体的解释。但是在历史上，直到 1925 年上半年，应用玻尔-索末菲的量子论来解释这两个实验事实的所有尝试均遭到失败。问题的关键是，当时对应于原子内电子作椭圆轨道运动的三个自由度，索末菲等人曾经提出了空间量子化的概念，引进了除主量子数、角量子数以外的又一个磁量子数，并且应用这三个表征电子"轨道"运动的量子数来解释正常塞曼效应；但是，应用三个量子数不足以说明碱金属原子光谱的精细结构和反常塞曼效应，看来还需要引进第四个量子数，用来表征电子本身具有的一种新的量子性，即一种"不能作经典描述的二值性"[泡利(W. Pauli)语]。乌伦贝克和高德斯密特正是注意到：为了解释碱金属原子光谱的精细结构和反常塞曼效应，表征电子的运动应该有四个量子数；过去引进的三个量子数已经对应于电子在原子内作"轨道"运动的三个自由度，假若将电子视为质点，那就不会存在对应于第四个量子数的自由度，因此必须视电子为小球，它有自转，并且自转角动量的取向也是空间量子化的。于是，他们就在 1925 年 9 月提出了关于电子自旋的假设。

乌伦贝克和高德斯密特假设：原子内电子的运动相似于地球绕太阳运动，电子一方面绕原子核运动，相应有轨道角动量，另一方面又绕着其本身的一个轴作自转，相应的自转角动量就称为电子的自旋；电子自旋的取向是空间量子化的，取值为 $m_s\hbar$，其中 m_s 是自旋磁量子数；与电子的自旋相联系有磁矩（称为电子的自旋磁矩）。

许多实验事实都明确显示出，电子自旋在空间任一方向上都只有正反两个不同的取向。类同于对轨道角动量的考虑，记电子自旋的角量子数为 s，由 $2s+1=2$，得 s 只可能取唯一一个值：$s=\frac{1}{2}$；因而，电子自旋的磁量子数 m_s 可能取 $\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 两个值。m_s 就是表征电子运动的第四个量子数。

电子自旋磁矩的方向与自旋的方向相反，因为电子带负电荷。实验事实示出，磁矩的大小为一个玻尔磁子 $\mu_B=\frac{e\hbar}{2m_e}$，其中 m_e 是电子的质量。故电子的自旋磁矩表示为

$$M_s=-\frac{e}{m_e}(m_s\hbar)=-g_s\frac{e}{2m_e}(m_s\hbar) \qquad (6.1\text{-}1)$$

式中 $g_s=2$，是电子的自旋朗德 g 因子。电子的自旋回转磁比率等于

$$\frac{M_s}{m_s\hbar}=-g_s\frac{e}{2m_e}=-\frac{e}{m_e} \qquad (6.1\text{-}2)$$

是电子“轨道”运动回转磁比率[由式(4.2-64)所示]的两倍。

这样，就引出了电子的自旋。但是必须强调指出，将电子自旋所表征的运动机械地看成电子的自转是不正确的。事实上，设想电子为质量均匀分布的带电小球，小球的半径取为电子经典半径式(1.2-20) $r_c=2.8\times10^{-15}$ 米（新近的实验证据表明，电子的线度远小于这个量），假若要它的自转使得角动量达到 $\hbar/2$ 的大小，则小球表面上一些点的切向线速度将会远大于光速，这违反爱因斯坦的狭义相对论原理。另外，一个刚体的转动可有三个自由度；并且，

相应的角量子数的取值可取无限多个值。不过，到后面会陆续看到，许许多多的实验事实一致表明，电子具有自旋这个假设确实是完全正确的。因此，问题只是在于不能将自旋所表征的电子运动简单地视为电子的自转，而应当理解为电子自旋对应着电子运动的新的一个自由度，这是电子内禀运动的一个自由度，电子自旋及其相应的磁矩反映的正是电子内禀运动的特性。所以，它们也分别称为电子的内禀角动量和内禀磁矩。电子的这种内禀运动只有一个自由度，只由自旋来表征，自旋角量子数 s 只取 $\frac{1}{2}$ 这一个值，因而自旋磁量子数 m_s 取 $\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 两个值，由磁量子数 m_s 来表征电子的内禀运动。由于人们至今对电子的内部结构尚不了解，因而对于电子具有自旋的内禀运动机制还不清楚。

6.1-2 斯特恩-盖拉赫实验

电子自旋的假设由斯特恩(O. Stern)和盖拉赫(W. Gerlach)于 1921—1922 年完成的银原子束通过不均匀磁场后发生偏转和分裂成两束的著名实验得到直接证实。

斯特恩和盖拉赫在 1920 年开始着手筹划这一实验时，其目的完全是为了用实验直接检验玻尔-索末菲的氢原子量子论中索末菲等人提出的原子内电子椭圆轨道的空间取向量子化假设。因为应用这个假设当时可以解释原子的一些效应(例如原子在外电场中光谱线的分裂——斯塔克(J. Stark)效应和正常塞曼效应等，对解释原子的 X 射线谱等也起过一定的作用)，然而从来没有人从实验上演示过空间量子化的存在，因而有人怀疑其物理的真实性，认为这个假设可能只是用于计算的“一种配方”而已。斯特恩和盖拉赫设计了一个实验装置，如图 6.1-1(a)所示意。当时是用银作实验，在加热炉 O 内使银汽化，银原子飞出炉口、通过半径约为 3×10^{-5}米的圆孔 S_1 和缝宽为$(3\sim4)\times10^{-5}$米的缝状孔径 S_2 形成细束后进入磁场区域。磁铁由 $N-S$ 示意，N 极表面是凹的而 S

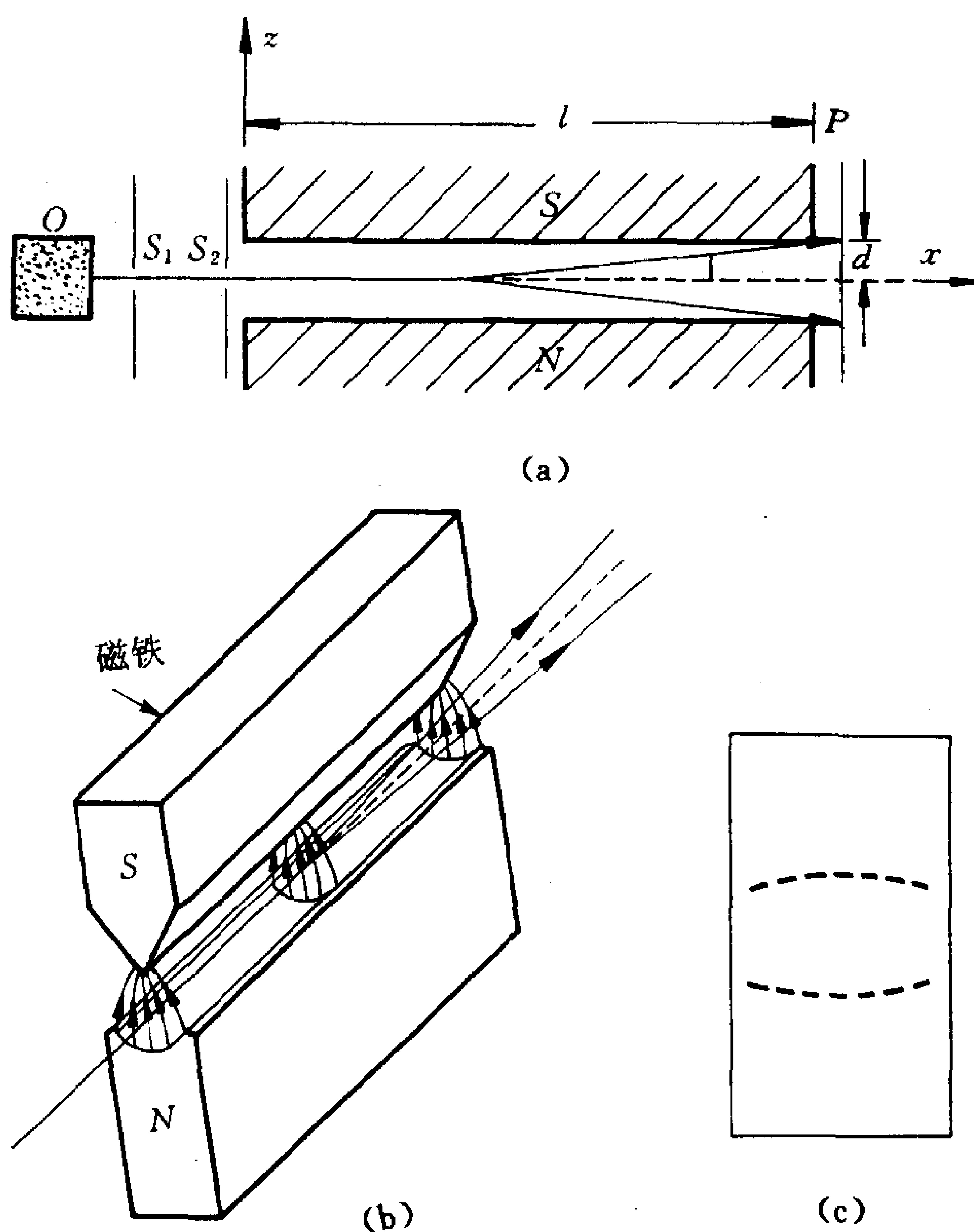


图 6.1-1 斯特恩-盖拉赫实验
(a)装置示意图 (b)产生不均匀磁场的一对磁极
(c)银原子束在玻璃板上淀积出两条黑斑

极制成刀口形,如图(b)所示意,这样形状的一对磁极在刀刃区域产生一个方向总是与刀刃垂直、即沿图中所示 z 方向而大小沿 z 方向是逐渐增强的不均匀磁场(在 xy 平面上可以认为磁场是均匀的。设计出这样的磁极以保证磁场在原子线度上显示出上述不均匀性,是这个实验装置的一大特色。)。将炉口、圆孔 S_1 和缝孔 S_2

调至准直，缝孔 S_2 调至与磁场和刀刃垂直，使银原子束平行于长约 3.5×10^{-2} 米的磁极刀刃通过。银原子束刚通过磁场后，就直接撞击到玻璃板 P 上沉积。整个装置放在屏蔽罩内，内部抽成高真空。

实验的原理十分简单明了。首先，给出原子在外磁场中的受力情况。原子内电子运动（当时认为是作椭圆轨道运动）具有确定的角动量因而有确定的磁矩 $\boldsymbol{M}$，故原子与外磁场 $\boldsymbol{B}$ 的耦合能量为

$$U=-\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{B} \tag{6.1-3}$$

而受外磁场的力为

$$\boldsymbol{f}=-\nabla U=\nabla(\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{B}) \tag{6.1-4}$$

已知外磁场的方向沿 z 轴而大小沿 z 轴逐渐增强，记原子磁矩 $\boldsymbol{M}$ 的取向与外磁场的方向之间夹角为 θ，则原子受力的大小

$$f=M\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}z}\cos\theta \tag{6.1-5}$$

随夹角 θ 的不同而改变。力的方向当 θ 在 $0\leqslant\theta<90^\circ$ 范围内是平行于 z 轴即沿磁场增强的方向，当 θ 在 $90^\circ<\theta\leqslant180^\circ$ 范围内则是反平行于 z 轴即沿磁场减弱的方向。

其次，给出原子束在外磁场中的偏转情况。假定原子的磁矩取某一定大小的值 M 而方向与 z 轴的夹角为 θ，又设 $\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}z}$ 为常量，则原子在进入磁场区域后沿刀刃纵向运动的过程中由于受到磁场力的作用而有横向的恒定加速度

$$a=\frac{f}{m}=\frac{M}{m}\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}z}\cos\theta \tag{6.1-6}$$

式中 m 是原子的质量。故原子在穿过非均匀磁场过程中会发生偏转。再记 v 是原子进入磁场区域时的初速度，l 是原子穿过磁场区域的纵向距离，由于缝孔 S_2 和玻璃板 P 分别很靠近磁极的两端，因而 l 可以近似地看成缝孔 S_2 到玻璃板 P 之间的距离，则撞击到玻璃板 P 上时的横向偏离量为

$$d=\frac{1}{2}at^2=\frac{1}{2}\frac{f}{m}\left(\frac{l}{v}\right)^2$$

$$=\frac{M}{2m}\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}z}\left(\frac{l}{v}\right)^2\cos\theta \qquad (6.1\text{-}7)$$

式中除角 θ 外，其余各量都有固定的值，表明原子随着它的磁矩方向与外磁场方向的夹角不同，在穿过磁场后有不同的横向偏离。于是，倘若原子的角动量（因而磁矩）在空间的取向是任意的，则对原子束中的诸原子来说就可有连续不同的角 θ，因而通过磁场区域后有连续不同的横向偏离量 d，结果在玻璃板 P 上就要出现很宽的连续一片黑斑；反之，如果原子的角动量（磁矩）的空间取向是量子化的，对原子束中诸原子来说就只可能有特定的几个分立的角 θ，通过磁场区域后只可能有某几个分立的横向偏离量 d，在玻璃板 P 上也只可能出现某几条分立的黑斑。因此，借助于这个实验可以确定地检验原子的空间量子化是否真实存在。另外，假若原子没有角动量和磁矩，那么通过磁场区域自然不偏转，则玻璃板 P 上只出现位于正中间的一条黑斑。

实验得到的结果如图 6.1-1(*c*)所示。银原子束在玻璃板 P 上沉积出偏上和偏下对称的两条黑斑。这说明，银原子的角动量（磁矩）相对于磁场方向只可能有两个分立的空间取向，因而银原子束通过磁场区域会沿场强非均匀方向分裂成分立的两束。事实上，一束是被吸向刀刃形磁极，另一束则被斥离刀刃形磁极，不存在不偏转的束。

实验测定两条黑斑之间的距离，为 d 式(6.1-7)的两倍，再分别实测出或推算出式中其它有关量的值，合理地设想角 θ 取值为 0°和 180°，就可以算出银原子磁矩的大小 M。这样求得的 M 值恰好等于一个玻尔磁子 μ_B。

后来，人们又用其它多种原子先后重复了斯特恩-盖拉赫实验，实验结果明确地肯定了原子的空间量子化假设，直接证实了原子内部“量子状态的唯一存在”（爱因斯坦语）。

但是，这里要强调指出的是，斯特恩-盖拉赫用银原子束所做实验的结果当时也给人们带来困惑。银在元素周期表中属第一副

族，原子序数是 47，中性银原子核外共有 47 个电子，在通常状态下其中的 46 个内层电子和原子核共同组成原子实，其电子总轨道角动量的角量子数 $L=0$（这在第九章中将给予说明），而只有一个价电子围绕着原子实运动。如果按照量子力学中电子"轨道"运动的空间量子化理论，设价电子的轨道角量子数为 l，则原子的角动量（因而磁矩）相对于 z 轴有 $2l+1$ 个不同的取向，而角量子数 l 的可能取值是 0 和正整数 1，2，3，…（按照当年玻尔-索末菲的旧量子论，角量子数记为 n_φ，可能取值为 1，2，3，…，原子内电子运动的椭圆轨道空间量子化有 $2n_\varphi+1$ 个可能取向，），故银原子束通过不均匀磁场后理论上预言应分裂成奇数个束（包括偏上和偏下对称的诸束和正中间的一束）。何况斯特恩和盖拉赫在实验中做得加热炉 O 内温度不太高，使银原子都处于基态，价电子的角量子数 $l=0$（按旧量子论 $n_\varphi=1$），而按照量子力学理论基态银原子的磁矩等于零，故基态银原子束在通过不均匀磁场后理论上预言不发生偏转和分裂，玻璃板 P 上只沉积出在正中间的一条黑斑（按照旧量子论，基态银原子束通过不均匀磁场后应分裂成三束，会在玻璃板 P 上淀积出偏上、偏下和正中间的三条黑斑）。可是实验事实是，玻璃板 P 上沉积出偏上和偏下对称的两条黑斑，而不出现正中间的黑斑。后来人们又用氢的和碱金属的基态原子束做实验，一再显示出实验事实与理论预言在原子束所分裂的束数上不一致。

直到乌伦贝克和高德斯密特在 1925 年提出电子自旋假设之后，斯特恩-盖拉赫实验的现象才得到解释。由于电子有自旋，银原子内原子实的电子总轨道角动量和总自旋的角量子数 L 和 S 分别都等于零（见§9.4），而原子实外一个价电子在基态下的轨道角动量角量子数 $l=0$、自旋角量子数 $s=\frac{1}{2}$，因而基态银原子的总角动量仅是其一个价电子的自旋角动量，原子总磁矩也仅是这个价电子的自旋磁矩。一个电子的自旋（因而自旋磁矩）在空间任一方向上都只有平行和反平行这两个可能取向，故斯特恩-盖拉赫实验

中基态银原子束通过不均匀磁场后应分裂成偏上和偏下对称的两束，并且测得的原子磁矩大小应是一个玻尔磁子。

反过来说，斯特恩-盖拉赫实验的结果直接证实了乌伦贝克和高德斯密特的电子自旋假设的正确性。实验结果表明，电子的内禀角动量及相应的内禀磁矩在空间任意方向上有平行和反平行两个不同的取向，内禀磁矩的大小为一个玻尔磁子。

后来人们陆续发现，除电子以外，其它多种微观粒子如质子、中子以及光子等都具有自旋。电子、质子和中子的自旋角量子数 s 都是$\frac{1}{2}$，称为费密(E. Fermi)子(s 等于半正整数的粒子统称为费密子)；光子的自旋角量子数 s 等于 1，称为玻色(S. N. Bose)子(s 等于零、正整数的粒子统称为玻色子)。两者遵从不同的统计法。自旋如同质量、电荷等一样，成为表征一种微观粒子固有性质的物理量。

§6.2 电子的自旋算符和自旋态矢量

电子自旋作为表征电子内禀运动的力学量，在量子力学中用算符表示，电子内禀运动的状态则用所谓自旋态矢量描述。

6.2-1 电子的自旋算符

斯特恩-盖拉赫实验直接证实，电子自旋是表征电子内禀运动的角动量，因为电子由此而具有相应的磁矩，才引起基态银原子束在不均匀磁场中偏转和分裂成两束。

量子力学中，记表示电子自旋的算符为 $\hat{\boldsymbol{S}}$，它作为一种角动量算符，是矢量算符，其直角坐标系的三个分量记为 $\hat{S}_x$、$\hat{S}_y$ 和 $\hat{S}_z$，它们都是线性厄密算符。于是，又可引入电子自旋的平方算符 $\hat{\boldsymbol{S}}^2$

$$\hat{\boldsymbol{S}}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \tag{6.2-1}$$

也是线性厄密算符。另外还可以引入 $\hat{S}_+$ 和 $\hat{S}_-$ 两个算符：

$$\hat{S}_+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y, \qquad \hat{S}_- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y \tag{6.2-2}$$

它们是线性的，但显然不是厄密算符。

在本章的第四节中将介绍，任何的角动量算符都满足相同形式的量子条件。因此，电子自旋的三个直角坐标系分量算符 $\hat{S}_x$、$\hat{S}_y$ 和 $\hat{S}_z$ 之间所满足的对易关系同于轨道角动量的三个直角坐标系分量算符 $\hat{L}_x$、$\hat{L}_y$ 和 $\hat{L}_z$ 之间的对易关系式(3.4-14)～(3.4-16)，即

$$\left.\begin{aligned} [\hat{S}_x, \hat{S}_y] &= i\hbar\, \hat{S}_z \\ [\hat{S}_y, \hat{S}_z] &= i\hbar\, \hat{S}_x \\ [\hat{S}_z, \hat{S}_x] &= i\hbar\, \hat{S}_y \end{aligned}\right\} \tag{6.2-3}$$

表明 $\hat{S}_x$、$\hat{S}_y$ 和 $\hat{S}_z$ 之间两两均不对易。这三个对易关系合起来记为

$$\hat{\mathbf{S}} \times \hat{\mathbf{S}} = i\hbar\, \hat{\mathbf{S}} \tag{6.2-4}$$

可以看出，电子自旋的三个直角坐标系分量算符在量子条件式(6.2-3)中对于坐标 x、y 和 z 轴顺次置换来说地位完全对称，任一分量都没有区别于另外两个分量的特殊性。由此直接可知，这三个算符 $\hat{S}_x$、$\hat{S}_y$ 和 $\hat{S}_z$ 的本征值谱相同。再从例 3.4-4 推导轨道角动量的平方算符和 z 分量算符的本征值谱的过程得知，仅由轨道角动量算符的量子条件出发，就可以确定轨道角量子数 l 的允许取值是零、正整数和半正整数，而对于角量子数 l 的一个固定值来说磁量子数 m 可以取 $l, l-1, \cdots, -l$ 共 $2l+1$ 个值。原子内电子"轨道"运动态矢量所张成的黑伯特空间的具体性质再限制轨道角量子数 l 只允许取零和正整数，不能取半正整数。电子自旋的情况类同。但是，电子内禀运动的态空间的具体性质是进一步限制电子自旋角量子数 s 只允许取半正整数，并且在非相对论性量子力学中，是由实验事实给出电子的自旋在空间任一方向上的投影都只可能取两个分立的值 $\frac{\hbar}{2}$ 和 $-\frac{\hbar}{2}$，即电子自旋在任意 $\boldsymbol{n}$ 方向上投影的算符 $\hat{S}_n$ 的全部本征值只有 $\pm\frac{\hbar}{2}$ 两个值，故电子自旋角量子数 s 只取 $\frac{1}{2}$ 这一个值。

由电子自旋的量子条件式(6.2-3)出发，并且注意到算符 $\hat{\boldsymbol{S}}^2$ 和 $\hat{S}_\pm$ 的定义式(6.2-1)和式(6.2-2)，再利用算符对易子的代数运算规则式(3.1-16)，可以直接得到下列的算符关系式：

$$[\hat{\boldsymbol{S}}^2,\hat{S}_x]=[\hat{\boldsymbol{S}}^2,\hat{S}_y]=[\hat{\boldsymbol{S}}^2,\hat{S}_z]=0 \tag{6.2-5}$$

$$[\hat{\boldsymbol{S}}^2,\hat{S}_+]=[\hat{\boldsymbol{S}}^2,\hat{S}_-]=0 \tag{6.2-6}$$

$$[\hat{S}_z,\hat{S}_+]=\hbar\hat{S}_+,\qquad [\hat{S}_z,\hat{S}_-]=-\hbar\hat{S}_- \tag{6.2-7}$$

$$[\hat{S}_+,\hat{S}_-]=2\hbar\hat{S}_z \tag{6.2-8}$$

$$[\hat{S}_+,\hat{S}_-]_+\equiv\hat{S}_+\hat{S}_-+\hat{S}_-\hat{S}_+=2(\hat{\boldsymbol{S}}^2-\hat{S}_z^2) \tag{6.2-9}$$

$$\hat{S}_+\hat{S}_-=\hat{\boldsymbol{S}}^2-\hat{S}_z^2+\hbar\hat{S}_z,$$

$$\hat{S}_-\hat{S}_+=\hat{\boldsymbol{S}}^2-\hat{S}_z^2-\hbar\hat{S}_z \tag{6.2-10}$$

$$(\hat{S}_+)^+=\hat{S}_-,\qquad (\hat{S}_-)^+=\hat{S}_+ \tag{6.2-11}$$

以上诸式请读者自行证明。

引入电子自旋算符 $\hat{\boldsymbol{S}}$ 后，由式(6.1-1)可以再引入电子自旋磁矩算符，表示为

$$\hat{M}_{s_z}=-\frac{e}{m_e}\hat{S}_z=-g_s\frac{e}{2m_e}\hat{S}_z \tag{6.2-12}$$

或一般地写成

$$\hat{\boldsymbol{M}}_s=-\frac{e}{m_e}\hat{\boldsymbol{S}}=-g_s\frac{e}{2m_e}\hat{\boldsymbol{S}} \tag{6.2-13}$$

式中 $g_s=2$。

6.2-2 泡利算符

引入矢量算符 $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$，它与电子自旋算符 $\hat{\boldsymbol{S}}$ 之间有简单的关系

$$\hat{\boldsymbol{S}}=\frac{\hbar}{2}\hat{\boldsymbol{\sigma}} \tag{6.2-14}$$

即

$$\hat{S}_x=\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_x,\qquad \hat{S}_y=\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_y,\qquad \hat{S}_z=\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z \tag{6.2-15}$$

三个算符 $\hat{\sigma}_x$、$\hat{\sigma}_y$ 和 $\hat{\sigma}_z$ 称为泡利算符。它们显然也都是线性厄密算

符：

$$\hat{\sigma}_x^+ = \hat{\sigma}_x, \qquad \hat{\sigma}_y^+ = \hat{\sigma}_y, \qquad \hat{\sigma}_z^+ = \hat{\sigma}_z \tag{6.2-16}$$

将式(6.2-15)代入式(6.2-3)，得

$$\left.\begin{aligned} [\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y] &= 2i\hat{\sigma}_z \\ [\hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z] &= 2i\hat{\sigma}_x \\ [\hat{\sigma}_z, \hat{\sigma}_x] &= 2i\hat{\sigma}_y \end{aligned}\right\} \tag{6.2-17}$$

合起来记为

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}} \times \hat{\boldsymbol{\sigma}} = 2i\hat{\boldsymbol{\sigma}} \tag{6.2-18}$$

由于电子自旋在空间任意 $\boldsymbol{n}$ 方向上投影的算符 $\hat{S}_n$ 的全部本征值只有 $\pm\frac{\hbar}{2}$ 两个值，故算符 $\hat{\sigma}_n$ 的全部本征值是 ±1，因而算符 $\hat{\sigma}_n^2$ 的全部本征值只有 1 一个值。可见，$\hat{\sigma}_n^2$ 在自身表象是单位矩阵，即 $\hat{\sigma}_n^2$ 是一个单位算符：

$$\hat{\sigma}_n^2 = \hat{\mathbf{1}} \tag{6.2-19}$$

特别是：

$$\hat{\sigma}_x^2 = \hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_z^2 = \hat{\mathbf{1}} \tag{6.2-20}$$

综合式(6.2-16)和式(6.2-20)可知，三个泡利算符又都是线性幺正算符。

由式(6.2-17)，例如由

$$\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z - \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y = 2i\hat{\sigma}_x$$

用 $\hat{\sigma}_y$ 分别左乘和右乘上式：

$$\hat{\sigma}_y^2\hat{\sigma}_z - \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y = 2i\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x$$

$$\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y - \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y^2 = 2i\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y$$

再将上两式相加，并注意到式(6.2-20)$\hat{\sigma}_y^2=1$，得 $\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y+\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x=0$。总之，可以得知三个泡利算符之间两两反对易：

$$\left.\begin{aligned} [\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y]_+ &\equiv \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x = 0 \\ [\hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z]_+ &\equiv \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z + \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y = 0 \\ [\hat{\sigma}_z, \hat{\sigma}_x]_+ &\equiv \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x + \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z = 0 \end{aligned}\right\} \tag{6.2-21}$$

再联立式(6.2-17)和式(6.2-21)，有

$$\left.\begin{aligned}\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y &= -\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x = i\hat{\sigma}_z \\ \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z &= -\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y = i\hat{\sigma}_x \\ \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x &= -\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z = i\hat{\sigma}_y\end{aligned}\right\} \tag{6.2-22}$$

将上面第一式右乘 $\hat{\sigma}_z$，注意到 $\hat{\sigma}_z^2=1$，得到

$$\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z = i \tag{6.2-23}$$

6.2-3 $\hat{S}_z$ 表象和泡利矩阵

电子自旋算符的具体形式必须用一个表象才能表示出来。由于电子的内禀运动只有一个自由度，故在电子内禀运动态矢量张成的黑伯特空间（通常称为电子的自旋空间）中，仅由一个力学量就构成一个力学量完全集合，用其正交归一化的本征矢量完备组作为基矢量组就可以建立表象。在自旋空间中，不能用表征电子“轨道”运动的力学量的本征矢量组作为基矢量组来建立表象。如果用电子自旋的 z 分量算符 $\hat{S}_z$（或者等效地用泡利算符 $\hat{\sigma}_z$）的正交归一化本征矢量完备组作为基矢量组，所建立的表象就是 $\hat{S}_z$（即 $\hat{\sigma}_z$）表象。

算符 $\hat{S}_z$ 及 $\hat{\sigma}_z$ 在 $\hat{S}_z$ 表象即是在自身表象，故其表示矩阵是对角矩阵，对角元是算符的本征值。泡利将其表示成如下两行两列的矩阵：

$$\hat{S}_z = \begin{pmatrix} \frac{\hbar}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar}{2} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{6.2-24}$$

即

$$\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{6.2-25}$$

对于算符 $\hat{S}_x$ 和 $\hat{S}_y$（因而 $\hat{\sigma}_x$ 和 $\hat{\sigma}_y$）来说，$\hat{S}_z$ 表象不是它们的自身表象，故它们的表示矩阵都不是对角矩阵，但是也都分别是两行两列的矩阵。$\hat{S}_x$ 和 $\hat{S}_y$ 的表示矩阵以及 $\hat{S}_z$ 式(6.2-24)共同要满足量子

条件式(6.2-3)，这样也能保证 $\hat{S}_x$ 和 $\hat{S}_y$ 矩阵的本征值谱分别都是 $\pm\frac{\hbar}{2}$。但是，量子条件式(6.2-3)并不能唯一地确定 $\hat{S}_x$ 和 $\hat{S}_y$ 在 $\hat{S}_z$ 表象的矩阵表示式。泡利将它们取为

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \tag{6.2-26}$$

即

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \tag{6.2-27}$$

这是将 $\hat{S}_x$ 取为实矩阵，$\hat{S}_y$ 取为纯虚矩阵，实际上就是将 $\hat{S}_\pm$ 式(6.2-2)取为实矩阵。三个泡利算符 $\hat{\sigma}_x$、$\hat{\sigma}_y$ 和 $\hat{\sigma}_z$ 示为式(6.2-25)和式(6.2-27)的表示矩阵通常称为三个泡利矩阵。电子自旋的三个直角坐标系分量算符 $\hat{S}_x$、$\hat{S}_y$ 和 $\hat{S}_z$ 在 $\hat{S}_z$ 表象的表示矩阵如果如式(6.2-24)和式(6.2-26)所示，则也称为在泡利表象的表示。

6.2-4 电子自旋算符的本征矢量

在一个电子的自旋空间并且在泡利表象中，可以分别求得算符 $\hat{S}_z$、$\hat{S}_x$、$\hat{S}_y$ 及 $\hat{S}_n$ 的本征矢量表示式。它们分别都是两行一列的矩阵。

其中，最基本的是须求出 $\hat{S}_z$ 的所有本征矢量。实验事实已经给出 $\hat{S}_z$ 的所有本征值是 $\frac{\hbar}{2}$ 和 $-\frac{\hbar}{2}$，再记 $\hat{S}_z$ 的归一化本征矢量为 $\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$，则 $\hat{S}_z$ 在泡利表象的本征值方程写成

$$\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \pm\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \tag{6.2-28}$$

直接求解这个矩阵方程，并且利用本征矢量的归一化条件，得到算符 $\hat{S}_z$ 的对应于本征值分别为 $+\frac{\hbar}{2}$ 和 $-\frac{\hbar}{2}$ 的归一化本征矢量，分别记作 $\chi_{1/2}$(或 α)和 $\chi_{-1/2}$(或 β)，为

$$\chi_{1/2}(s_z) \equiv \alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{6.2-29}$$

和

$$\chi_{-1/2}(s_z) \equiv \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{6.2-30}$$

这两个本征矢量必定相互正交：

$$\chi_{1/2}^{+}\chi_{-1/2} = 0 \tag{6.2-31}$$

它们构成$\hat{S}_z$的正交归一化本征矢量完备组。显然，它们也就是泡利算符$\hat{\sigma}_z$的正交归一化本征矢量完备组，对应的本征值为$+1$和-1。它们通常分别称为电子自旋向上和自旋向下的态。

下面再来求出电子自旋在空间任一方向上投影的算符的本征矢量组。任一方向上的单位矢量$\boldsymbol{n}$在球极坐标系表示为$\boldsymbol{n}=(1,\theta,\varphi)$。算符$\hat{S}_n$在泡利表象的矩阵形式由式(6.2-24)和式(6.2-26)知为

$$\begin{aligned}
\hat{S}_n &= \hat{\boldsymbol{S}}\cdot\boldsymbol{n} = \hat{S}_x\sin\theta\cos\varphi + \hat{S}_y\sin\theta\sin\varphi + \hat{S}_z\cos\theta \\
&= \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\sin\theta\cos\varphi + \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}\sin\theta\sin\varphi \\
&\quad + \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\cos\theta \\
&= \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta e^{-i\varphi} \\ \sin\theta e^{i\varphi} & -\cos\theta \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{6.2-32}$$

$\hat{S}_n$的本征值方程可写为

$$\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta e^{-i\varphi} \\ \sin\theta e^{i\varphi} & -\cos\theta \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \pm\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \tag{6.2-33}$$

直接求解方程，得到算符$\hat{S}_n$的对应于本征值分别为$\frac{\hbar}{2}$和$-\frac{\hbar}{2}$的归一化本征矢量为

$$\chi_{1/2}(s_z) = \begin{pmatrix} \cos\dfrac{\theta}{2}e^{-i\varphi/2} \\ \sin\dfrac{\theta}{2}e^{i\varphi/2} \end{pmatrix} \tag{6.2-34}$$

和

$$\chi_{-1/2}(s_z) = \begin{pmatrix} -\sin\dfrac{\theta}{2}e^{-i\varphi/2} \\ \cos\dfrac{\theta}{2}e^{i\varphi/2} \end{pmatrix} \tag{6.2-35}$$

它们两者也是相互正交的，构成 $\hat{S}_n$ 的（也就是 $\hat{\sigma}_n$ 的）正交归一化本征矢量完备组。

特别是，若 $\boldsymbol{n}$ 沿 x 轴和沿 y 轴，有 $\boldsymbol{n}_x=(1,\dfrac{\pi}{2},0)$ 和 $\boldsymbol{n}_y=(1,\dfrac{\pi}{2},\dfrac{\pi}{2})$。由式(6.2-34)和式(6.2-35)得算符 $\hat{S}_x$ 的对应于本征值为$\pm\dfrac{\hbar}{2}$的归一化本征矢量为

$$\chi_{1/2}(s_z) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{6.2-36}$$

和

$$\chi_{-1/2}(s_z) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{6.2-37}$$

$\hat{S}_y$ 的对应于本征值为$\pm\dfrac{\hbar}{2}$的归一化本征矢量为

$$\chi_{1/2}(s_z) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \tag{6.2-38}$$

和

$$\chi_{-1/2}(s_z) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} i \\ 1 \end{pmatrix} \tag{6.2-39}$$

以上求出的电子自旋算符 $\hat{S}_z$（及 $\hat{S}_n$ 和 $\hat{S}_x$、$\hat{S}_y$）在泡利表象的本征矢量可笼统地记作 $\chi_{m_z}(s_z)$，表示它是在泡利表象（以 $\hat{S}_z$ 的本征值为自变量），并且是 $\hat{S}_z$（或是 $\hat{S}_n$ 和 $\hat{S}_x$、$\hat{S}_y$）的本征矢量（用自旋

磁量子数 m_s 表征，表明其对应的本征值是 $m_s\hbar$，m_s 等于$\frac{1}{2}$或$-\frac{1}{2}$)。

6.2-5 电子自旋态的一般态矢量

在一个电子的自旋空间并且在泡利表象中，电子自旋的一般态矢量可以按自旋算符 $\hat{S}_z$ 的正交归一化本征矢量完备组展开，写为

$$\begin{aligned}\chi(s_z,t) &= a(t)\chi_{1/2}(s_z) + b(t)\chi_{-1/2}(s_z) \\ &= a(t)\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} + b(t)\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix}a(t)\\b(t)\end{pmatrix}\end{aligned} \tag{6.2-40}$$

如果 $\chi(s_z,t)$ 已经归一化，则 $|a(t)|^2$ 为电子在自旋态 $\chi(s_z,t)$ 下时刻 $t\hat{S}_z$ 取值为$\frac{\hbar}{2}$(所谓自旋向上)的几率，而 $|b(t)|^2$ 为 $\hat{S}_z$ 取值为$-\frac{\hbar}{2}$(所谓自旋向下)的几率。电子自旋态 $\chi(s_z,t)$ 的归一化表示式是

$$\begin{aligned}1 &= \chi^+(s_z,t)\chi(s_z,t) \\ &= (a^*(t),b^*(t))\begin{pmatrix}a(t)\\b(t)\end{pmatrix} \\ &= |a(t)|^2 + |b(t)|^2\end{aligned} \tag{6.2-41}$$

表明电子在任一自旋态下，任意时刻 $t\hat{S}_z$ 取值为$\frac{\hbar}{2}$和$-\frac{\hbar}{2}$的总几率为1。

§ 6.3 计入自旋的电子运动态矢量及运动方程

6.3-1 电子运动的态矢量

计入自旋后，电子运动有四个自由度，运动状态的态矢量是在电子“轨道”运动态矢量所在的黑伯特空间与自旋态矢量所在的黑伯特空间的直积空间中。这个直积空间可以由这样的一个基矢组来张成：其每一个基矢量都是电子“轨道”运动黑伯特空间中某个基矢量组的一个基矢量与自旋空间中某个基矢量组的一个基矢量的并矢。在以下的讨论中，描述电子的“轨道”运动采用坐标 $\hat{r}$ 表象，描述自旋运动采用自旋 $\hat{S}_z$ 表象，因而在直积空间中是采用电子的“轨道”坐标 $\hat{r}$ 和自旋坐标 $\hat{S}_z$ 的共同表象。记电子“轨道”运动黑伯特空间中选用作为基矢量组的是 $\{\phi_i(\boldsymbol{r})\}$，自旋空间中的基矢量组就是自旋算符 $\hat{S}_z$ 的正交归一化本征矢量组 $\{\chi_{m_s}(s_z)\}$，则直积空间的基矢量组为 $\{\phi_i(\boldsymbol{r})\chi_{m_s}(s_z)\}$ $(i=1,2,3,\cdots,\ m_s=\frac{1}{2},-\frac{1}{2})$。

电子运动的一般态矢量在 $\hat{r}$ 和 $\hat{S}_z$ 共同表象记为 $\Psi(\boldsymbol{r},s_z,t)$。它可以按基矢量组 $\{\phi_i(\boldsymbol{r})\chi_{m_s}(s_z)\}$ 展开：

$$
\begin{aligned}
\Psi(\boldsymbol{r},s_z,t) &= \sum_i \sum_{m_s} C_{im_s}(t)\phi_i(\boldsymbol{r})\chi_{m_s}(s_z) \\
&= \sum_i \left[C_{i\frac{1}{2}}(t)\phi_i(\boldsymbol{r})\chi_{\frac{1}{2}}(s_z) + C_{i-\frac{1}{2}}(t)\phi_i(\boldsymbol{r})\chi_{-\frac{1}{2}}(s_z)\right] \\
&= \begin{pmatrix} \sum_i C_{i\frac{1}{2}}(t)\phi_i(\boldsymbol{r}) \\ \sum_i C_{i-\frac{1}{2}}(t)\phi_i(\boldsymbol{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_1(\boldsymbol{r},t) \\ \psi_2(\boldsymbol{r},t) \end{pmatrix} \\
&= \psi_1(\boldsymbol{r},t)\chi_{\frac{1}{2}}(s_z) + \psi_2(\boldsymbol{r},t)\chi_{-\frac{1}{2}}(s_z)
\end{aligned}
\tag{6.3-1}
$$

可见它有 $\psi_1(\boldsymbol{r},t)$ 和 $\psi_2(\boldsymbol{r},t)$ 两个分量，排列成二行一列的矩阵。$\Psi(\boldsymbol{r},s_z,t)$ 的归一化表示式为

$$1 = \int \Psi^{+}(\boldsymbol{r}, s_z, t)\Psi(\boldsymbol{r}, s_z, t)\mathrm{d}\tau$$

$$= \int [|\psi_1(\boldsymbol{r}, t)|^2 + |\psi_2(\boldsymbol{r}, t)|^2]\mathrm{d}\tau \qquad (6.3\text{-}2)$$

可以看出，如果 $\Psi(\boldsymbol{r}, s_z, t)$已经归一化，则上式中$|\psi_1(\boldsymbol{r}, t)|^2$ 是电子在运动状态 $\Psi(\boldsymbol{r}, s_z, t)$下时刻 t 自旋取值为$\frac{\hbar}{2}$、并且在点 $\boldsymbol{r}$ 处出现的几率密度，而$|\psi_2(\boldsymbol{r}, t)|^2$ 是自旋取值为$-\frac{\hbar}{2}$、并且在点 $\boldsymbol{r}$ 处出现的几率密度。

一个力学量 F 在电子的由归一化态矢量 $\Psi(\boldsymbol{r}, s_z, t)$描述的状态下的期望值表示为

$$\overline{F} = \int \Psi^{+}(\boldsymbol{r}, s_z, t)\hat{F}\Psi(\boldsymbol{r}, s_z, t)\mathrm{d}\tau \qquad (6.3\text{-}3)$$

式中右边已经包含了对电子自旋变量的求和，力学量算符 $\hat{F}$ 也是在 $\hat{\boldsymbol{r}}$ 和 $\hat{S}_z$ 共同表象中，是两行两列的矩阵形式。

6.3-2 运动方程

电子计入自旋后，体系的哈密顿算符 $\hat{H}$ 中可以包含有电子的自旋算符。例如，单电子在外势场 $V(\boldsymbol{r})$中运动，如果还处于外恒定均匀的强磁场中，设磁感应强度 $\boldsymbol{B}$ 的方向沿 z 轴，则体系的哈密顿算符可以写为（这里暂且略去电子的自旋-“轨道”耦合项等）

$$\hat{H} = \frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2\mu} + V(\hat{\boldsymbol{r}}) - \hat{\boldsymbol{M}}_L \cdot \boldsymbol{B} - \hat{\boldsymbol{M}}_s \cdot \boldsymbol{B}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r}) + \frac{eB}{2\mu}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi} + 2\hat{S}_z\right) \qquad (6.3\text{-}4)$$

上式的算符 $\hat{H}$ 是在电子“轨道”运动态空间与自旋态空间的直积空间中，并且是采用 $\hat{\boldsymbol{r}}$ 和 $\hat{S}_z$ 的共同表象，因而 $\hat{H}$ 表示式中所有的算符都是在上述直积空间中，电子的动能算符$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2$、势能算符 $V(r)$和轨道角动量算符 $\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}$都应乘以电子自旋态空间中的

单位算符，即乘以一个两行两列的单位矩阵，而电子的自旋算符 $\hat{S}_z=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}$ 则应乘以电子“轨道”运动态空间中的单位算符。这样，体系的哈密顿算符 $\hat{H}$ 式(6.3-4)就写为

$$\hat{H}=\begin{pmatrix}-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})+\frac{eB\hbar}{2\mu}(\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}+1), & 0\\ 0, & -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})+\frac{eB\hbar}{2\mu}(\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}-1)\end{pmatrix} \tag{6.3-5}$$

一般地说，体系的哈密顿算符中如果包含有电子的自旋算符，则在 $\hat{\boldsymbol{r}}$ 和 $\hat{S}_z$ 共同表象，哈密顿算符 $\hat{H}$ 是两行两列的矩阵

$$\hat{H}=\begin{pmatrix}\hat{H}_{11}, & \hat{H}_{12}\\ \hat{H}_{21}, & \hat{H}_{22}\end{pmatrix} \tag{6.3-6}$$

式中 $\hat{H}_{11}$、$\hat{H}_{12}$、$\hat{H}_{21}$和 $\hat{H}_{22}$都是以坐标算符 $\hat{\boldsymbol{r}}$ 的本征值为自变量的算符。注意到体系的态矢量在 $\hat{\boldsymbol{r}}$ 和 $\hat{S}_z$ 的共同表象记为 $\Psi(\boldsymbol{r},s_z,t)$，由式(6.3-1)表示出，是两行一列的矩阵，因而体系遵从的含时薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi=\hat{H}\Psi \tag{6.3-7}$$

在 $\hat{\boldsymbol{r}}$ 和 $\hat{S}_z$ 共同表象具体应写成

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix}\psi_1(\boldsymbol{r},t)\\ \psi_2(\boldsymbol{r},t)\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\hat{H}_{11} & \hat{H}_{12}\\ \hat{H}_{21} & \hat{H}_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_1(\boldsymbol{r},t)\\ \psi_2(\boldsymbol{r},t)\end{pmatrix} \tag{6.3-8}$$

这个方程实际上是由两个方程组成的耦合方程组。

6.3-3 方程的分离变量解法

如果电子的自旋和“轨道”运动之间没有关联，体系的哈密顿算符 $\hat{H}$ 可以写为

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}_s \tag{6.3-9}$$

其中 $\hat{H}_0$ 不含电子自旋变量，$\hat{H}_s$ 不含“轨道”坐标变量[例如式

(6.3-4)]，则体系的薛定谔方程式(6.3-7)的解可以分离变量：

$$\Psi(\boldsymbol{r},s_z,t)=\psi(\boldsymbol{r},t)\chi(s_z,t) \qquad (6.3\text{-}10)$$

代入方程式(6.3-7)，得到两部分态函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 和 $\chi(s_z,t)$ 分别满足方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t)=\hat{H}_0\psi(\boldsymbol{r},t) \qquad (6.3\text{-}11)$$

和

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\chi(s_z,t)=\hat{H}_s\chi(s_z,t) \qquad (6.3\text{-}12)$$

各自由它那部分哈密顿算符所决定。应用上面两个方程，可以分别求解出体系"轨道"运动的态函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 和自旋态矢量 $\chi(s_z,t)$。

6.3-4 电子自旋共振

作为方程式(6.3-12)的一个应用，现在介绍电子自旋共振现象。一个电子处于外恒定均匀磁场中，设磁感应强度的大小为 B_0，方向沿 z 轴。电子自旋磁矩 $\boldsymbol{M}_s$ 式(6.2-13)与外磁场的相互作用哈密顿算符为

$$\hat{H}_{s1}=-\hat{\boldsymbol{M}}_s\cdot\boldsymbol{B}_0=g_s\frac{e}{2m_e}\hat{\boldsymbol{S}}\cdot\boldsymbol{B}_0$$

$$=g_s\frac{eB_0}{2m_e}\hat{S}_z,\qquad g_s=2 \qquad (6.3\text{-}13)$$

其本征值为 $\qquad E_s=g_sm_s\mu_BB_0,\qquad m_s=\pm\frac{1}{2} \qquad (6.3\text{-}14)$

共有两个能级(常称为二磁能级)，其间距为 $g_s\mu_BB_0$，式中 $\mu_B=\frac{e\hbar}{2m_e}$ 是玻尔磁子。假定电子处于自旋 $\hat{S}_z$ 的本征值为 $-\frac{\hbar}{2}$ 的本征态 $\chi_{-1/2}=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$，体系相应的能量为两能级式(6.3-14)中较低的能量 $-\frac{1}{2}g_s\mu_BB_0$。如果从 $t=0$ 时刻开始，再在垂直于 z 轴的方向上加入较弱的交变磁场

$$\boldsymbol{B}=B\cos\omega t\boldsymbol{i}+B\sin\omega t\boldsymbol{j} \qquad (6.3\text{-}15)$$

式中 ω 是磁场 $\boldsymbol{B}$ 绕 z 轴旋转的角频率。当 ω 等于两能级式(6.3-14)之间跃迁的玻尔角频率 $\frac{g_s\mu_B B_0}{\hbar}$，会发生体系从外加交变磁场吸收能量而向两能级式(6.3-14)中较高能级 $+\frac{1}{2}g_s\mu_B B_0$ 跃迁的共振现象，这称为电子自旋共振。

电子自旋态矢量 $\chi(s_z,t)=\begin{pmatrix}a(t)\\b(t)\end{pmatrix}$ 随时间演化满足方程式(6.3-12)

$$
\begin{aligned}
i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix}a(t)\\b(t)\end{pmatrix} &= -\hat{\boldsymbol{M}}_s\cdot(\boldsymbol{B}_0+\boldsymbol{B})\begin{pmatrix}a(t)\\b(t)\end{pmatrix}\\
&= g_s\frac{e}{2m_e}\hat{\boldsymbol{S}}\cdot(B\cos\omega t\boldsymbol{i}+B\sin\omega t\boldsymbol{j}+B_0\boldsymbol{k})\begin{pmatrix}a(t)\\b(t)\end{pmatrix}\\
&= \frac{g_s}{2}\mu_B\left[\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}B\cos\omega t+\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}B\sin\omega t\right.\\
&\quad\left.+\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}B_0\right]\begin{pmatrix}a(t)\\b(t)\end{pmatrix},\\
&= \frac{g_s}{2}\mu_B\begin{pmatrix}B_0&Be^{-i\omega t}\\Be^{i\omega t}&-B_0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a(t)\\b(t)\end{pmatrix}
\end{aligned}
\tag{6.3-16}
$$

记两能级式(6.3-14)之间跃迁的玻尔角频率为 ω_0

$$
\omega_0=\frac{g_s\mu_B B_0}{\hbar},\qquad 及\quad r=\frac{B}{B_0}\quad (通常\ r<<1)
\tag{6.3-17}
$$

方程式(6.3-16)化为方程组:

$$
\left.\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}a(t)}{\mathrm{d}t}&=\frac{\omega_0}{2i}a(t)+\frac{\omega_0 r}{2i}e^{-i\omega t}b(t)\\
\frac{\mathrm{d}b(t)}{\mathrm{d}t}&=\frac{\omega_0 r}{2i}e^{i\omega t}a(t)-\frac{\omega_0}{2i}b(t)
\end{aligned}\right\}
\tag{6.3-18}
$$

即有

$$\left.\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}^2a(t)}{\mathrm{d}t^2}+i\omega\frac{\mathrm{d}a(t)}{\mathrm{d}t}+\frac{1}{4}(\omega_0^2+\omega_0^2r^2-2\omega_0\omega)a(t)=0\\\frac{\mathrm{d}^2b(t)}{\mathrm{d}t^2}-i\omega\frac{\mathrm{d}b(t)}{\mathrm{d}t}+\frac{1}{4}(\omega_0^2+\omega_0^2r^2-2\omega_0\omega)b(t)=0\end{aligned}\right\}$$

注意到在$t=0$时刻$\chi(s_z,0)=\begin{pmatrix}a(0)\\b(0)\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$，得到方程的解为

$$\left.\begin{aligned}a(t)&=\frac{\omega_0r}{2i}\frac{\sin\Omega t}{\Omega}\mathrm{e}^{-i\omega t/2}\\b(t)&=(\cos\Omega t-\frac{\omega_0-\omega}{2i}\frac{\sin\Omega t}{\Omega})\mathrm{e}^{i\omega t/2}\end{aligned}\right\}\tag{6.3-19}$$

式中

$$\Omega=\frac{1}{2}\sqrt{(\omega_0-\omega)^2+\omega_0^2r^2}\tag{6.3-20}$$

于是得出电子自旋在任意时刻t的态矢量为

$$\begin{aligned}\chi(s_z,t)&=\begin{pmatrix}a(t)\\b(t)\end{pmatrix}\\&=\begin{pmatrix}\dfrac{\omega_0r}{2i}\dfrac{\sin\Omega t}{\Omega}\mathrm{e}^{-i\omega t/2}\\\left[\cos\Omega t-\dfrac{\omega_0-\omega}{2i}\dfrac{\sin\Omega t}{\Omega}\right]\mathrm{e}^{i\omega t/2}\end{pmatrix}\end{aligned}\tag{6.3-21}$$

它显然已经归一化：

$$\chi^+(s_z,t)\chi(s_z,t)=|a(t)|^2+|b(t)|^2=1\tag{6.3-22}$$

上两式给出电子内禀运动在态$\chi(s_z,t)$式(6.3-21)下时刻t自旋$\hat{S}_z$取值为$+\frac{\hbar}{2}$的几率为

$$|a(t)|^2=\left(\frac{\omega_0r}{2\Omega}\right)^2\sin^2(\Omega t)\tag{6.3-23}$$

在$t=0$时刻有$|a(0)|^2=0$。$\hat{S}_z$取值为$-\frac{\hbar}{2}$的几率为

$$|b(t)|^2=\cos^2(\Omega t)+\left(\frac{\omega_0-\omega}{2\Omega}\right)^2\sin^2(\Omega t)\tag{6.3-24}$$

在$t=0$时刻有$|b(0)|^2=1$。当外加交变磁场的角频率ω等于两能

级式(6.3-14)之间跃迁的玻尔角频率 ω_0 式(6.3-17)，即满足共振条件：

$$\omega = \omega_0 \equiv \frac{g_s \mu_B B_0}{\hbar} \tag{6.3-25}$$

有

$$\chi(s_z,t) = \begin{pmatrix} -i\sin(\frac{g_s\mu_B B}{2\hbar}t)\exp(-\frac{i}{\hbar}\frac{g_s\mu_B B_0}{2}t) \\ \cos(\frac{g_s\mu_B B}{2\hbar}t)\exp(\frac{i}{\hbar}\frac{g_s\mu_B B_0}{2}t) \end{pmatrix} \tag{6.3-26}$$

由此可知，在 $t=n\dfrac{\pi\hbar}{g_s\mu_B B}$ $(n=1,3,5,\cdots)$ 时刻，电子自旋 $\hat{S}_z$ 取值为 $+\dfrac{\hbar}{2}$ 的几率为 1 而取值为 $-\dfrac{\hbar}{2}$ 的几率为零。从 $t=0$ 时刻到 $t=\dfrac{\pi\hbar}{g_s\mu_B B}$ 时刻，电子自旋 z 轴分量确定值的取向由逆 z 轴方向第一次翻转 180°变为顺 z 轴方向，即体系跃迁到两能级式(6.3-14)中较高的能级上；接着在 $t=2\dfrac{\pi\hbar}{g_s\mu_B B}$ 时刻又翻转为逆 z 轴方向，再在 $t=3\dfrac{\pi\hbar}{g_s\mu_B B}$ 时刻翻转为顺 z 轴方向，如此继续下去。电子自旋 $\hat{S}_z$ 确定值取向的翻转过程即是体系在两能级式(6.3-14)之间的跃迁过程，其中伴随从外场强烈地吸收或放出能量。这就是发生了共振。

由于电子自旋的三个直角坐标系分量算符 $\hat{S}_x$、$\hat{S}_y$ 和 $\hat{S}_z$ 之间互不对易，在 $\hat{S}_z$ 的本征态下 $\hat{S}_x$ 和 $\hat{S}_y$ 都没有确定值。当发生共振时，算符 $\hat{S}_x$、$\hat{S}_y$ 和 $\hat{S}_z$ 在态 $\chi(s_z,t)$ 式(6.3-26)下的期望值分别为

$$\begin{aligned} \overline{S}_x &= \chi^+(s_z,t)\hat{S}_x\chi(s_z,t) \\ &= \Big(i\sin(\frac{g_s\mu_B B}{2\hbar}t)\exp(\frac{i}{\hbar}\frac{g_s\mu_B B_0}{2}t), \\ &\qquad \cos(\frac{g_s\mu_B B}{2\hbar}t)\exp(-\frac{i}{\hbar}\frac{g_s\mu_B B_0}{2}t)\Big) \end{aligned}$$

$$\cdot \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}-i\sin(\frac{g_s\mu_B B}{2\hbar}t)\exp(-\frac{i}{\hbar}\frac{g_s\mu_B B_0}{2}t)\\ \cos(\frac{g_s\mu_B B}{2\hbar}t)\exp(\frac{i}{\hbar}\frac{g_s\mu_B B_0}{2}t)\end{pmatrix}$$

$$=-\frac{\hbar}{2}\sin(\frac{g_s\mu_B B}{\hbar}t)\sin(\frac{g_s\mu_B B_0}{\hbar}t) \tag{6.3-27}$$

$$\bar{S}_y=\chi^+(s_z,t)\hat{S}_y\chi(s_z,t)$$

$$=\frac{\hbar}{2}\sin(\frac{g_s\mu_B B}{\hbar}t)\cos(\frac{g_s\mu_B B_0}{\hbar}t) \tag{6.3-28}$$

和

$$\bar{S}_z=\chi^+(s_z,t)\hat{S}_z\chi(s_z,t)$$

$$=-\frac{\hbar}{2}\cos(\frac{g_s\mu_B B}{\hbar}t) \tag{6.3-29}$$

可以看出其物理图像是：从 $t=0$ 时刻到 $t=\frac{\pi\hbar}{g_s\mu_B B}$ 时刻，电子自旋 z 轴分量由确定值 $-\frac{\hbar}{2}$ 翻转变为确定值 $+\frac{\hbar}{2}$；其间，电子自旋矢量的期望值 $\bar{S}$ 以角频率 $\frac{g_s\mu_B B}{\hbar}$ 作章动，同时又以角频率 $\omega=\omega_0=\frac{g_s\mu_B B_0}{\hbar}$[它是两能级式(6.3-14)之间跃迁的玻尔角频率，现在又是外磁场 $\boldsymbol{B}$ 式(6.3-15)绕 z 轴旋转的角频率]绕 z 轴快速进动。

电子自旋共振技术已被广泛地应用于研究顺磁性物质的组分、结构和状态、性质以及变化过程。物质的顺磁性起因于物质中原子(或离子、分子等)存在固有磁矩，并且它们之间只有弱的耦合作用。事实上，为简明计假定所讨论的物质(例如讨论处于基态的钠原子气)中原子的固有磁矩仅就是原子内一个电子的自旋磁矩，并且将原子近似看成是自由的，则在外恒定均匀磁场 $\boldsymbol{B}_0$(其方向设为 z 方向)中，热平衡时，单位体积内原子中这个电子自旋 $\hat{S}_z$ 取值为 $+\frac{\hbar}{2}$ 的原子数 N_+ 与 $\hat{S}_z$ 取值为 $-\frac{\hbar}{2}$ 的原子数 N_- 之比等于[参见式(6.3-14)]

$$\frac{N_+}{N_-}=\frac{\exp[-g_s\mu_B B_0/2kT]}{\exp[g_s\mu_B B_0/2kT]} \tag{6.3-30}$$

记物质单位体积内的原子总数为 N

$$N=N_+ + N_- \tag{6.3-31}$$

有

$$N_+ = N\frac{\exp[-g_s\mu_B B_0/2kT]}{\exp[g_s\mu_B B_0/2kT]+\exp[-g_s\mu_B B_0/2kT]} \tag{6.3-32}$$

和

$$N_- = N\frac{\exp[g_s\mu_B B_0/2kT]}{\exp[g_s\mu_B B_0/2kT]+\exp[-g_s\mu_B B_0/2kT]} \tag{6.3-33}$$

注意到电子在自旋 $\hat{S}_z$ 取值为 $+\frac{\hbar}{2}$ 的态下自旋磁矩的大小为 $\frac{g_s}{2}\mu_B$ 而方向逆着 z 轴方向(即与外磁场的方向相反),而在 $\hat{S}_z$ 取值为 $-\frac{\hbar}{2}$ 的态下自旋磁矩的方向则顺着 z 轴方向(即与外磁场的方向相同),故物质在外磁场中单位体积内有顺着外磁场方向的净余固有磁矩,其大小为

$$\begin{aligned} M &= N_-\frac{g_s}{2}\mu_B - N_+\frac{g_s}{2}\mu_B \\ &= N(\frac{g_s}{2}\mu_B)\frac{\exp[g_s\mu_B B_0/2kT]-\exp[-g_s\mu_B B_0/2kT]}{\exp[g_s\mu_B B_0/2kT]+\exp[-g_s\mu_B B_0/2kT]} \\ &= N(\frac{g_s}{2}\mu_B)\tanh[\frac{g_s\mu_B B_0}{2kT}] \end{aligned} \tag{6.3-34}$$

在通常情况下 $\frac{g_s\mu_B B_0}{2kT}<<1$(除非在极强磁场和极低温度下式中不等号才反过来),有 $\tanh[\frac{g_s\mu_B B_0}{2kT}]\simeq\frac{g_s\mu_B B_0}{2kT}$,则

$$M = N\left(\frac{g_s}{2}\mu_B\right)^2(kT)^{-1}B_0 \tag{6.3-35}$$

式中 M 称为磁化强度。单位体积的磁化率按式(6.3-35)写为

$$\chi = \mu_0 \frac{M}{B_0} = N\mu_0 \left(\frac{g_s}{2} \mu_B \right)^2 (kT)^{-1} \qquad (6.3\text{-}36)$$

为正值，与温度 T 成反比，式中 μ_0 是真空磁导率。若外磁场撤消：$\boldsymbol{B}_0 = 0$，则由式(6.3-34)知 $M = 0$。这就是物质的顺磁性。式(6.3-36)是顺磁性物质所近似遵从的居里(P. Curie)定律表示式。

顺磁性物质原子的固有磁矩主要来源于原子内未成对电子的自旋磁矩。原子的核磁矩比电子磁矩小三个数量级，对顺磁性的贡献可以忽略。凝聚态物质原子内电子的"轨道"运动多少总会受到邻近原子非均匀电场(常称为晶体场)的作用，某些物质(例如铁族元素的盐类)中未成对电子受到晶体场很强的作用，它破坏电子轨道角动量与自旋之间的耦合，也破坏电子在原子内所处势场的空间转动对称性，导致电子的"轨道"运动统计平均来说对轨道角动量和轨道磁矩几乎没有贡献(这种现象称为轨道角动量和轨道磁矩"猝灭")。一般说来，在多数情况下电子轨道磁矩对顺磁性的贡献很小。成对电子是指它们的自旋是反平行排列的(总自旋的角量子数 $S=0$，见本章§6.5)，因而自旋磁矩相互抵消。所以，发生在顺磁性物质中通常所谓的顺磁共振对于凝聚态物质来说大体上可以说就是电子自旋共振。

实验上，顺磁共振现象是柴伏依斯基(Н. К. Завойский)于1944年首先发现的。注意到共振发生在顺磁性物质原子基态能级由于未成对电子有自旋磁矩而在外磁场中分裂成的诸子能级之间，这里以未成对电子是一个电子为例，共振发生在两个子能级式(6.3-14)之间，又注意到热平衡时由式(6.3-32)和式(6.3-33)示出的物质单位体积内原子在两个子能级的布居数不等，处于较低能级的原子数 N_- 大于处于较高能级的原子数 N_+，故共振表现为从外场强烈吸收能量。实验中固定外加交变磁场的角频率 ω 而调节沿 z 轴的外恒定均匀磁场的大小 B_0，当满足共振条件式(6.3-25)顺磁性物质便会发生共振吸收。实验装置如图 6.3-1(a)所示意。顺磁性物质样品 S 放在电磁铁两极之间的谐振腔 C 中。

注意到共振条件式(6.3-25)$\omega=\omega_0\equiv\frac{g_s\mu_B B_0}{\hbar}$，取 $g_s=2$，实验中常用 $B_0=0.1\sim1$ 特斯拉，有 $\nu=\frac{\omega}{2\pi}\approx10^9\sim10^{10}$ 赫兹，在微波频段，故用速调管 K 产生单色微波通过波导管 G 送入谐振腔照射在样品上。照射后的微波强度用二极管 D 来探测，它与记录器 R 连接。为了增加探测灵敏度，利用调制器 M 对磁场 B_0 进行调制。探测到的微波强度 I 随磁感应强度 B_0 的变化曲线如图 6.3-1(b)所示。由曲线中微波强度突然降低处的 B_0 值，就可以算得共振条件式(6.3-25)中的朗德 g 因子。

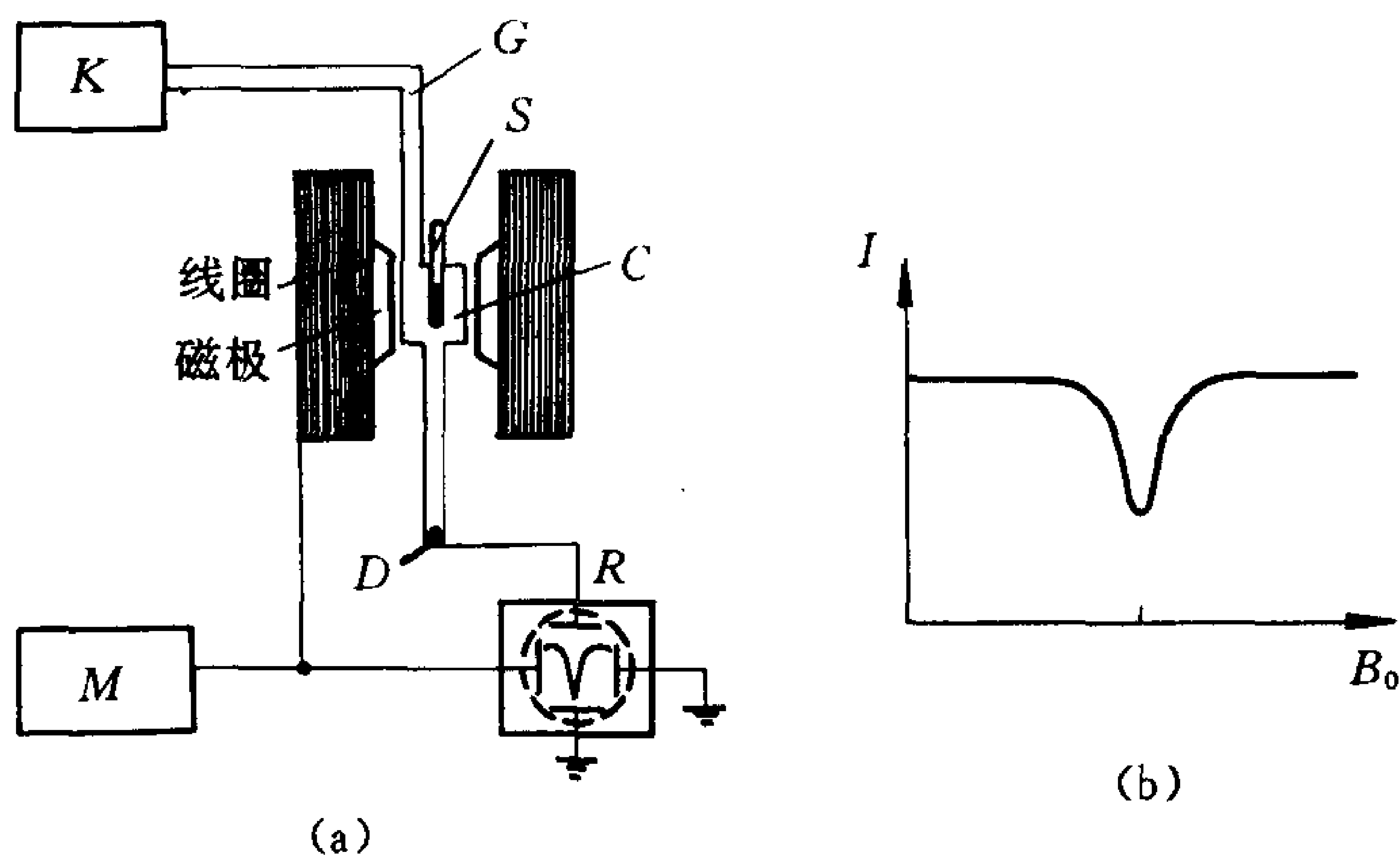


图 6.3-1　顺磁共振

(a)实验装置示意图

(b)探测到的微波强度 I 随外磁场 B_0 的变化曲线

仅仅对于自由原子中的电子来说，共振条件式(6.3-25)中的朗德因子 g_s 方取为 2。顺磁性物质原子内未成对电子实际上受到原子周围的环境影响，分子中和晶体中有内磁场，式(6.3-25)中的 B_0 应当是外磁场和内磁场的叠加。如果将式中的 B_0 理解为只是外磁场的大小，则式中的 g 因子值便会表现出与 $g_s=2$ 有所区别，

并且由于内场的方向性还使得 g 因子可能是各向异性的。过渡金属离子作为一类顺磁中心在晶体中的情况就是这样。例如，铁离子 Fe^{3+} 在八面体配位的 $SrTiO_3$ 中，当外磁场平行于或垂直于晶体主轴，分别有 $g_{\parallel}=2.0054$、$g_{\perp}=5.993$；又如 $VO(CN)_5^{3-}$ 离子在 KBr 晶体中，$g_{\parallel}=1.9711$、$g_{\perp}=1.9844$。应用电子顺磁共振技术，测量朗德 g 因子，另外还可以测量共振峰的宽度、形状以及精细结构和超精细结构等，就能够分析出样品中原子的能级、原子在各种分子结构和晶体中所受到的作用，得到顺磁性物质样品的许多信息。因此，电子顺磁共振技术现今已经成为研究分子结构和液体、固体结构的有力手段。

§6.4 一般角动量的基本知识

在§3.3 的 3.3-4 段中已经介绍了粒子轨道角动量算符，本章又引出了电子的自旋。现在，对一个一般的角动量算符给出一些基本的知识。

6.4-1 角动量算符的定义式

一个线性厄密算符 $\hat{\boldsymbol{J}}$，是一个矢量算符，记其直角坐标系分量为 $\hat{J}_x$、$\hat{J}_y$ 和 $\hat{J}_z$，如果满足对易关系：

$$\left.\begin{aligned}[\hat{J}_x,\hat{J}_y] &\equiv \hat{J}_x\hat{J}_y-\hat{J}_y\hat{J}_x=i\hbar\,\hat{J}_z\\ [\hat{J}_y,\hat{J}_z] &= i\hbar\,\hat{J}_x\\ [\hat{J}_z,\hat{J}_x] &= i\hbar\,\hat{J}_y\end{aligned}\right\}\tag{6.4-1}$$

上面三式合起来记为

$$\hat{\boldsymbol{J}}\times\hat{\boldsymbol{J}}=i\hbar\,\hat{\boldsymbol{J}}\tag{6.4-2}$$

就称 $\hat{\boldsymbol{J}}$ 为角动量算符。一个体系的角动量算符从更基础的角度来说应当由这个体系态矢量所在黑伯特空间中的空间转动变换算符来引出，由此可以推导出对易关系式(6.4-1)。这里将这个对易关系作为角动量算符等价的定义式，也就是量子条件。

角动量的平方算符 $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ 定义为

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 \tag{6.4-3}$$

它显然也是线性厄密算符，是一个标量算符。另外，还可以引入 $\hat{J}_+$ 和 $\hat{J}_-$ 两个线性算符，定义为

$$\hat{J}_+ = \hat{J}_x + i\hat{J}_y, \qquad \hat{J}_- = \hat{J}_x - i\hat{J}_y \tag{6.4-4}$$

它们都不是厄密算符。由角动量算符的定义式(6.4-1)以及式(6.4-3)和式(6.4-4)，再利用算符对易子的代数运算规则式(3.1-16)，可以直接推导出以下算符关系式：

$$[\hat{\boldsymbol{J}}^2, \hat{J}_x] = [\hat{\boldsymbol{J}}^2, \hat{J}_y] = [\hat{\boldsymbol{J}}^2, \hat{J}_z] = 0 \tag{6.4-5}$$

$$[\hat{\boldsymbol{J}}^2, \hat{J}_+] = [\hat{\boldsymbol{J}}^2, \hat{J}_-] = 0 \tag{6.4-6}$$

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_+] = \hbar \hat{J}_+, \qquad [\hat{J}_z, \hat{J}_-] = -\hbar \hat{J}_- \tag{6.4-7}$$

$$[\hat{J}_+, \hat{J}_-] = 2\hbar \hat{J}_z \tag{6.4-8}$$

$$[\hat{J}_+, \hat{J}_-]_+ \equiv \hat{J}_+ \hat{J}_- + \hat{J}_- \hat{J}_+ = 2(\hat{\boldsymbol{J}}^2 - \hat{J}_z^2) \tag{6.4-9}$$

$$\hat{J}_+ \hat{J}_- = \hat{\boldsymbol{J}}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar \hat{J}_z,$$

$$\hat{J}_- \hat{J}_+ = \hat{\boldsymbol{J}}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z \tag{6.4-10}$$

$$(\hat{J}_+)^+ = \hat{J}_-, \qquad (\hat{J}_-)^+ = \hat{J}_+ \tag{6.4-11}$$

以上诸式请读者自行证明，可参见式(6.2-5)～(6.2-11)。

6.4-2 角动量算符的本征值问题

角动量的直角坐标系三个分量算符 $\hat{J}_x$、$\hat{J}_y$ 和 $\hat{J}_z$ 在定义式即量子条件式(6.4-1)中处于同等的地位，故这三个算符有相同的本征值谱。但是，这三个算符之间两两互不对易，故没有共同的本征矢量完备组。

角动量的平方算符 $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ 与这个角动量的直角坐标系三个分量算符 $\hat{J}_x$、$\hat{J}_y$ 和 $\hat{J}_z$ 分别对易[见式(6.4-5)]。不失一般性，只讨论 z 分量算符 $\hat{J}_z$，算符 $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 有共同的正交归一化本征矢量完备组，使用狄喇克符号记为 $\{|\lambda, \mu\rangle\}$，式中 λ 和 μ 分别是算符 $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 的本征值。本征值方程写为

$$\hat{J}^2|\lambda\mu>=\lambda|\lambda\mu> \qquad (6.4\text{-}12)$$

和

$$\hat{J}_z|\lambda\mu>=\mu|\lambda\mu> \qquad (6.4\text{-}13)$$

记$\lambda=j(j+1)\hbar^2$、$\mu=m\hbar$，式中j和m分别称为角动量$\boldsymbol{J}$的角量子数和磁量子数，则本征值方程式(6.4-12)和式(6.4-13)写成

$$\hat{J}^2|jm>=j(j+1)\hbar^2|jm> \qquad (6.4\text{-}14)$$

和

$$\hat{J}_z|jm>=m\hbar\,|jm> \qquad (6.4\text{-}15)$$

式中$|jm>$是算符$\hat{J}^2$和$\hat{J}_z$共同的、分别用各自本征值的量子数j和m表征的本征矢量。完全同于例3.4-4对单粒子轨道角动量算符$\hat{L}$的讨论，应用角动量的量子条件式(6.4-1)及由此推得的式(6.4-5)～(6.4-11)，可以得出角量子数j的可能取值是

$$j=0\text{、正整数和半正整数} \qquad (6.4\text{-}16)$$

对于角量子数j的一个给定值而言，磁量子数m的可能取值是

$$m=j,j-1,\cdots,-j \qquad (6.4\text{-}17)$$

取值相隔为1，共$2j+1$个值。

一个角动量的角量子数在式(6.4-16)当中具体取哪些可能值须视这个角动量所在黑伯特空间的具体性质而定。例如一个粒子的轨道角动量的角量子数l只可能取零和所有正整数，而一个电子的自旋角量子数s则只可能取半正整数½。

6.4-3 角动量算符的矩阵表示

下面给出一个角动量的直角坐标系三个分量算符$\hat{J}_x$、$\hat{J}_y$和$\hat{J}_z$以及角动量的平方算符$\hat{J}^2$在这个角动量$\hat{J}^2$和$\hat{J}_z$共同表象的矩阵表示式。

算符$\hat{J}^2$和$\hat{J}_z$在自身表象的表示矩阵分别都是对角矩阵，对角元是各自算符的本征值：

$$<j'm'|\hat{J}^2|jm>=j(j+1)\hbar^2\delta_{j'j}\delta_{m'm} \qquad (6.4\text{-}18)$$

$$<j'm'|\hat{J}_z|jm>=m\hbar\,\delta_{j'j}\delta_{m'm} \qquad (6.4\text{-}19)$$

算符 $\hat{J}_x$ 和 $\hat{J}_y$ 在 $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 共同表象的表示矩阵可利用式(6.4-4)由算符 $\hat{J}_+$和 $\hat{J}_-$的表示矩阵求得。完全同于例 3.4-4 中对单粒子轨道角动量的讨论，参见式(3.4-59)，有

$$\hat{J}_+ |jm> = [(j-m)(j+m+1)]^{1/2}\hbar\, |j,m+1> \tag{6.4-20}$$

和

$$\hat{J}_- |jm> = [(j+m)(j-m+1)]^{1/2}\hbar\, |j,m-1> \tag{6.4-21}$$

于是，$\hat{J}_+$和 $\hat{J}_-$的矩阵元分别为

$$<j'm'|\hat{J}_+|jm> = [(j-m)(j+m+1)]^{1/2}\hbar\, \delta_{j'j}\delta_{m',m+1} \tag{6.4-22}$$

和

$$<j'm'|\hat{J}_-|jm> = [(j+m)(j-m+1)]^{1/2}\hbar\, \delta_{j'j}\delta_{m',m-1} \tag{6.4-23}$$

再由式(6.4-4)得 $\hat{J}_x$ 和 $\hat{J}_y$ 的矩阵元分别为

$$\begin{aligned}<j'm'|\hat{J}_x|jm> &= <j'm'|\frac{1}{2}(\hat{J}_+ + \hat{J}_-)|jm> \\ &= \frac{1}{2}[(j-m)(j+m+1)]^{1/2}\hbar\, \delta_{j'j}\delta_{m',m+1} \\ &\quad + \frac{1}{2}[(j+m)(j-m+1)]^{1/2}\hbar\, \delta_{j'j}\delta_{m',m-1}\end{aligned} \tag{6.4-24}$$

和

$$\begin{aligned}<j'm'|\hat{J}_y|jm> &= <j'm'|\frac{1}{2i}(\hat{J}_+ - \hat{J}_-)|jm> \\ &= \frac{1}{2i}[(j-m)(j+m+1)]^{1/2}\hbar\, \delta_{j'j}\delta_{m',m+1} \\ &\quad - \frac{1}{2i}[(j+m)(j-m+1)]^{1/2}\hbar\, \delta_{j'j}\delta_{m',m-1}\end{aligned} \tag{6.4-25}$$

从式(6.4-18)、(6.4-19)和式(6.4-24)、(6.4-25)看出，算符 $\hat{J}_x$、$\hat{J}_y$、$\hat{J}_z$ 以及 $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ 的对于 $j'\neq j$ 的矩阵元全为零。因此，只须在角量子

数 j 固定的黑伯特子空间中给出角动量算符的表示矩阵。由式(6.4-18)、(6.4-19)和式(6.4-24)、(6.4-25)，约定矩阵行和列以磁量子数从大到小为顺序，可以直接写出算符 $\hat{J}_x$、$\hat{J}_y$、$\hat{J}_z$ 以及 $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ 在 j 分别取 $\frac{1}{2}$、1、$\frac{3}{2}$ 等的子空间中在 $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 共同表象的矩阵。对于 $j=\frac{1}{2}$，有

$$\hat{J}_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \hat{J}_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix},$$

$$\hat{J}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \qquad \hat{\boldsymbol{J}}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{6.4-26}$$

若 $j=1$，有

$$\hat{J}_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \hat{J}_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix},$$

$$\hat{J}_z = \hbar\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \qquad \hat{\boldsymbol{J}}^2 = 2\hbar^2\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{6.4-27}$$

若 $j=\frac{3}{2}$，有

$$\hat{J}_x = \hbar\begin{pmatrix} 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \end{pmatrix},$$

$$\hat{J}_y = \hbar \begin{pmatrix} 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2}i & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2}i & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2}i \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2}i & 0 \end{pmatrix},$$

$$\hat{J}_z = \hbar \begin{pmatrix} \frac{3}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2} \end{pmatrix},$$

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2 = \frac{15}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{6.4-28}$$

其余类推。

§6.5 两个角动量的耦合；克累布施-戈登系数

6.5-1 两个独立角动量耦合而成的总角动量算符

设有两个独立的角动量算符 $\hat{\boldsymbol{J}}_1$ 和 $\hat{\boldsymbol{J}}_2$，分别为黑伯特空间 V_1 和 V_2 中的自身映射，有

$$\hat{\boldsymbol{J}}_1 \times \hat{\boldsymbol{J}}_1 = i\hbar\, \hat{\boldsymbol{J}}_1, \qquad \hat{\boldsymbol{J}}_2 \times \hat{\boldsymbol{J}}_2 = i\hbar\, \hat{\boldsymbol{J}}_2 \tag{6.5-1}$$

以及

$$[\hat{\boldsymbol{J}}_1, \hat{\boldsymbol{J}}_2] = 0 \tag{6.5-2}$$

在黑伯特空间 V_1 和 V_2 的直积空间中（张成这个直积空间 $V_1 \otimes V_2$ 的坐标系基矢量组中的每一个基矢量均是分别张成空间 V_1 的与张成空间 V_2 的坐标系基矢量组中的各相应一个基矢量的并矢），将这两个独立的角动量算符 $\hat{\boldsymbol{J}}_1$ 和 $\hat{\boldsymbol{J}}_2$ 分别乘以单位算符 $\hat{\mathbf{1}}_2$ 和 $\hat{\mathbf{1}}_1$ 后相加，得

$$\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{J}}_1 + \hat{\boldsymbol{J}}_2 \tag{6.5-3}$$

由式(6.5-1)～(6.5-3)，有

$$\begin{aligned}\hat{\boldsymbol{J}} \times \hat{\boldsymbol{J}} &= (\hat{\boldsymbol{J}}_1 + \hat{\boldsymbol{J}}_2) \times (\hat{\boldsymbol{J}}_1 + \hat{\boldsymbol{J}}_2) \\ &= \hat{\boldsymbol{J}}_1 \times \hat{\boldsymbol{J}}_1 + \hat{\boldsymbol{J}}_2 \times \hat{\boldsymbol{J}}_2 + \hat{\boldsymbol{J}}_1 \times \hat{\boldsymbol{J}}_2 - \hat{\boldsymbol{J}}_1 \times \hat{\boldsymbol{J}}_2 \\ &= i\hbar\, (\hat{\boldsymbol{J}}_1 + \hat{\boldsymbol{J}}_2) \\ &= i\hbar\, \hat{\boldsymbol{J}}\end{aligned} \tag{6.5-4}$$

表明 $\hat{\boldsymbol{J}}$ 满足角动量算符的定义式(6.4-2)，也是角动量算符，称为由两个独立的角动量 $\hat{\boldsymbol{J}}_1$ 和 $\hat{\boldsymbol{J}}_2$ 耦合而成的总角动量算符。

容易证明，有

$$[\hat{\boldsymbol{J}}^2, \hat{\boldsymbol{J}}_1^2] = 0, \qquad [\hat{\boldsymbol{J}}^2, \hat{\boldsymbol{J}}_2^2] = 0 \tag{6.5-5}$$

但是 $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ 与 $\hat{J}_{1x}$、$\hat{J}_{1y}$、$\hat{J}_{1z}$ 及 $\hat{J}_{2x}$、$\hat{J}_{2y}$、$\hat{J}_{2z}$ 不对易。又由式(6.5-3)得

$$\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z} \tag{6.5-6}$$

有

$$[\hat{J}_z, \hat{\boldsymbol{J}}_1^2] = 0, \qquad [\hat{J}_z, \hat{\boldsymbol{J}}_2^2] = 0 \tag{6.5-7}$$

和

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_{1z}] = 0, \qquad [\hat{J}_z, \hat{J}_{2z}] = 0 \tag{6.5-8}$$

但是 $\hat{J}_z$ 与 $\hat{J}_{1x}$、$\hat{J}_{1y}$ 及 $\hat{J}_{2x}$、$\hat{J}_{2y}$ 不对易。以上式(6.5-5)和式(6.5-7)、(6.5-8)请读者自行证明。

6.5-2 无耦合表象与耦合表象

两个独立角动量体系的态所在的黑伯特空间为两个角动量空间的直积 $V_1 \otimes V_2$。不失一般性，可以固定这两个独立角动量的角量子数 j_1 和 j_2，在子空间 $V_1^{(j_1)} \otimes V_2^{(j_2)}$ 中讨论问题，因为总角动量算符 $\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{J}}_1 + \hat{\boldsymbol{J}}_2$ 的三个分量算符以及平方算符作用于这个子空间

的任一矢量上变换为仍是这个子空间中的相应另一个矢量。在子空间 $V_1^{(j_1)}\otimes V_2^{(j_2)}$ 中可以建立下述两种表象。

1. 无耦合表象

由于两个独立角动量体系有四个自由度，若取力学量完全集合为$\{\hat{J}_1^2,\hat{J}_{1z},\hat{J}_2^2,\hat{J}_{2z}\}$，记其共同的正交归一化本征矢量完备组为$\{|j_1m_1j_2m_2>\}$，($|j_1m_1j_2m_2>\equiv|j_1m_1>|j_2m_2>$，为 $\hat{J}_1^2$ 和 $\hat{J}_{1z}$共同的本征矢量$|j_1m_1>$与 $\hat{J}_2^2$ 和 $\hat{J}_{2z}$共同的本征矢量$|j_2m_2>$的并矢，)固定 j_1 和 j_2，用$\{|j_1m_1j_2m_2>\}$作为予空间 $V_1^{(j_1)}\otimes V_2^{(j_2)}$ 的基矢量完备组构成的表象称为无耦合表象。这个基矢量完备组共有$(2j_1+1)(2j_2+1)$个基矢量，反映出子空间 $V_1^{(j_1)}\otimes V_2^{(j_2)}$ 的维数是$(2j_1+1)(2j_2+1)$。

2. 耦合表象

若取力学量完全集合为$\{\hat{J}_1^2,\hat{J}_2^2,\hat{J}^2,\hat{J}_z\}$，记其共同的正交归一化本征矢量完备组为$\{|j_1j_2jm>\}$，(其中 j 和 m 分别是总角动量 J 的角量子数和磁量子数，)固定 j_1 和 j_2，用$\{|j_1j_2jm>\}$作为子空间 $V_1^{(j_1)}\otimes V_2^{(j_2)}$ 的基矢量完备组构成的表象称为耦合表象。当 j_1 和 j_2 固定，基矢量组$\{|j_1j_2jm>\}$也共有$(2j_1+1)(2j_2+1)$个基矢量。这是因为，基矢量$|j_1j_2jm>$和$|j_1m_1j_2m_2>$分别是算符 $\hat{J}_z$ 和 $\hat{J}_{1z}+\hat{J}_{2z}$的本征矢量，对应的本征值分别为 $m\hbar$和$(m_1+m_2)\hbar$，而算符 $\hat{J}_z=\hat{J}_{1z}+\hat{J}_{2z}$[见式(6.5-6)]，两个相等的算符有相同的本征值谱，故有

$$m = m_1 + m_2 \tag{6.5-9}$$

表明当固定 j_1 和 j_2，由于 m_1 和 m_2 的可能取值分别有 $2j_1+1$ 和 $2j_2+1$ 个，因而 m 的可能取值有$(2j_1+1)(2j_2+1)$个，这其中有重复取的相同值，故包括了对 j 的各不同可能值而言。因此当固定 j_1 和 j_2，$\{|j_1j_2jm>\}$也可以作为子空间 $V_1^{(j_1)}\otimes V_2^{(j_2)}$ 的基矢量完备组。

当体系的哈密顿算符未计及两个独立角动量 J_1 和 J_2 的耦合，使用上述两个表象同样简单方便。但若体系的哈密顿算符中含

有 $\hat{J}_1\cdot\hat{J}_2$ 项，则须使用耦合表象，因为 $|j_1j_2jm>$ 是算符 $\hat{J}_1\cdot\hat{J}_2=\frac{1}{2}(\hat{J}^2-\hat{J}_1^2-\hat{J}_2^2)$ 的本征矢量，而 $|j_1m_1j_2m_2>$ 却不是。

6.5-3 总角动量算符的本征值问题

在 j_1 和 j_2 固定的子空间 $V_1^{(j_1)}\otimes V_2^{(j_2)}$ 中讨论总角动量算符 $\hat{J}=\hat{J}_1+\hat{J}_2$ 的本征值问题。按上一节所述，算符 $\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 的本征值方程可按式(6.4-14)和式(6.4-15)分别写为

$$\hat{J}^2|j_1j_2jm>=j(j+1)\hbar^2|j_1j_2jm> \qquad (6.5\text{-}10)$$

和

$$\hat{J}_z|j_1j_2jm>=m\hbar\,|j_1j_2jm> \qquad (6.5\text{-}11)$$

由式(6.4-16)知，总角动量若仅根据量子条件可得到角量子数 j 的可能取值为零、正整数和半正整数。由式(6.4-17)可知，总角动量的磁量子数 m 的可能取值对于角量子数 j 的一个给定值而言是 $j,j-1,\cdots,-j$，取值相隔为 1，共 $2j+1$ 个值。

现在进一步指出，再根据式(6.5-3)经式(6.5-6)得到的式(6.5-9)，总角动量的磁量子数 m 等于两个独立角动量的磁量子数 m_1 和 m_2 之和，可以证明若两个独立角动量的角量子数 j_1 和 j_2 固定，则总角动量的角量子数 j 只限于取值

$$j=j_1+j_2,j_1+j_2-1,\cdots,|j_1-j_2| \qquad (6.5\text{-}12)$$

取值相隔为 1，共 $2j_2+1$ 个值(当 $j_2<j_1$)或 $2j_1+1$ 个值(当 $j_2>j_1$)。称上式为 j 与 j_1、j_2 满足△(j_1、j_2、j)关系。证明如下。由式(6.5-9)

$$m=m_1+m_2$$

而

$$m_1=j_1,j_1-1,\cdots,-j_1$$
$$m_2=j_2,j_2-1,\cdots,-j_2$$
$$m=j,j-1,\cdots,-j$$

有

$$m_{\max}=m_{1\max}+m_{2\max}=j_1+j_2$$

得

$$j_{max} = j_1 + j_2$$

由于 m_1 和 m_2 的可能取值分别都相隔为 1，故 j 的可能取值中自 $j_{max}=j_1+j_2$ 以后，可有次一个 j 对应的 $m_{max}=j_1+j_2-1$，再次一个 j 对应的 $m_{max}=j_1+j_2-2$，等等，得 j 的可能取值为

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2, \cdots, j_{min}$$

又对于一个 j 值，m 可取 $2j+1$ 个值，而由 $m=m_1+m_2$ 知，m 共可取 $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 个值，此即

$$\sum_{j=j_{min}}^{j_{max}} (2j+1) = (2j_1+1)(2j_2+1)$$

得 $\quad j_{min}^2=(j_1-j_2)^2$， 要求 $j\geqslant 0$，故有

$$j_{min} = |j_1 - j_2|$$

总之，得到 j 的可能取值如式(6.5-12)所示。

6.5-4 克累布施-戈登系数

这里要应用表象变换理论(见 §5.5)。固定 j_1 和 j_2，在 $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 维的黑伯特子空间 $V_1^{(j_1)}\otimes V_2^{(j_2)}$ 中，耦合表象的基矢量完备组 $\{|j_1j_2jm>\}$ 与无耦合表象的基矢量完备组 $\{|j_1m_1j_2m_2>\}$ 之间线性么正变换矩阵的矩阵元称为克累布施-戈登系数(简称为C-G 系数，由 A. Clebsch 和 P. Gordan 引入)。按式(5.5-6)，C-G 系数写为 $<j_1m_1j_2m_2|j_1j_2jm>$ 或 $<j_1j_2jm|j_1m_1j_2m_2>$，再按量子力学的约定，得所有 C-G 系数全为实数，有

$$<j_1j_2jm|j_1m_1j_2m_2> = <j_1m_1j_2m_2|j_1j_2jm> \quad (6.5\text{-}13)$$

理论上可以给出各个 C-G 系数的表示式，并且已编成有 C-G 系数表可供查阅。对于 $j_2=\frac{1}{2}$ 和 1 两个简单情况，C-G 系数的表示式列于表 6.5-1 和表 6.5-2 中。

表 6.5-1 $\langle j_1 m_1, \frac{1}{2} m_2 | jm \rangle$

j \ m_2	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$j_1+\frac{1}{2}$	$\left[\frac{j_1+m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{j_1-m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}\right]^{1/2}$
$j_1-\frac{1}{2}$	$-\left[\frac{j_1-m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{j_1+m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}\right]^{1/2}$

(6.5-14)

表 6.5-2 $\langle j_1 m_1, 1 m_2 | jm \rangle$

j \ m_2	1	0	−1
j_1+1	$\left[\frac{(j_1+m)(j_1+m+1)}{(2j_1+1)(2j_1+2)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(j_1-m+1)(j_1+m+1)}{(2j_1+1)(j_1+1)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(j_1-m)(j_1-m+1)}{(2j_1+1)(2j_1+2)}\right]^{1/2}$
j_1	$-\left[\frac{(j_1+m)(j_1-m+1)}{2j_1(j_1+1)}\right]^{1/2}$	$\frac{m}{[j_1(j_1+1)]^{1/2}}$	$\left[\frac{(j_1-m)(j_1+m+1)}{2j_1(j_1+1)}\right]^{1/2}$
j_1-1	$\left[\frac{(j_1-m)(j_1-m+1)}{2j_1(2j_1+1)}\right]^{1/2}$	$-\left[\frac{(j_1-m)(j_1+m)}{j_1(2j_1+1)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(j_1+m)(j_1+m+1)}{2j_1(2j_1+1)}\right]^{1/2}$

(6.5-15)

显然，凡不满足$\triangle(j_1、j_2、j)$关系式(6.5-12)或不满足$m=m_1+m_2$式(6.5-9)的C-G系数等于零。另外，可以证明C-G系数具有对称性：

$$
\begin{aligned}
&\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_3 m_3 \rangle \\
&= (-1)^{j_1+j_2-j_3} \langle j_1 -m_1 j_2 -m_2 | j_3 -m_3 \rangle \qquad (6.5\text{-}16) \\
&= (-1)^{j_1+j_2-j_3} \langle j_2 m_2 j_1 m_1 | j_3 m_3 \rangle \qquad (6.5\text{-}17)
\end{aligned}
$$

等等。证明从略。

按C-G系数的定义，可以在黑伯特子空间 $V_1^{(j_1)} \otimes V_2^{(j_2)}$ 中将耦合表象的基矢量 $|j_1 j_2 jm>$ 写成按无耦合表象基矢量组 $\{|j_1 m_1 j_2 m_2>\}$ 展开的表示式。事实上，借助无耦合表象基矢量组完备性表示式

$$\sum_{m_1, m_2} |j_1 m_1 j_2 m_2 >< j_1 m_1 j_2 m_2| = \hat{1}, \quad j_1 \text{ 和 } j_2 \text{ 固定} \tag{6.5-18}$$

有

$$\begin{aligned}|j_1 j_2 jm> &= \Big[\sum_{m_1, m_2} |j_1 m_1 j_2 m_2 >< j_1 m_1 j_2 m_2|\Big] |j_1 j_2 jm> \\ &= \sum_{\substack{m_1 \\ (m_2 = m - m_1)}} |j_1 m_1 j_2 m_2 >< j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 jm>\end{aligned} \tag{6.5-19}$$

可以看出，展开系数 $<j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 jm>$ 即是C-G系数。因此，利用C-G系数可以由无耦合表象的基矢量组来构成耦合表象的基矢量，用以描述体系的角动量耦合态。

例6.5-1 两个电子的自旋耦合态。由于两个电子1和2的自旋角量子数 $s_1 = \frac{1}{2}$、$s_2 = \frac{1}{2}$，由式(6.5-12)知两个电子的总自旋角量子数 $S = 1$、0，通常习惯地分别称为两个电子的自旋平行、反平行。总自旋 $S = 1$ 则磁量子数 $M_s = 1$、0、-1，它们表征着三个不同的总自旋态 $|s_1 s_2 S M_s> = |\frac{1}{2}\frac{1}{2} 1 M_s>$ $(M_s = 1, 0, -1)$，都是自旋平行态，总称为两个电子总自旋三重态。总自旋 $S = 0$ 则 $M_s = 0$，表征着一个总自旋态 $|s_1 s_2 S M_s> = |\frac{1}{2}\frac{1}{2} 0 0>$，是自旋反平行态，它称为两个电子总自旋独态。利用式(6.5-19)，可以借助单电子在 $\hat{S}_z$ 表象中的自旋态 $\chi_{\frac{1}{2}}(s_z) \equiv \alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ 和 $\chi_{-\frac{1}{2}}(s_z) \equiv \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ [见式(6.2-29)、(6.2-30)]表示出两个电子在 $\hat{S}_{1z}$ 和 $\hat{S}_{2z}$ 共同表象的总自旋三重态和独态的共四个态矢量。查阅式(6.5-14)后，经过简单的

推演，直接得到

$$|\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}11> \Rightarrow \chi_{11}(s_{1z},s_{2z}) = \alpha(1)\alpha(2) \qquad (6.5\text{-}20)$$

$$|\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}10> \Rightarrow \chi_{10}(s_{1z},s_{2z}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)] \qquad (6.5\text{-}21)$$

$$|\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}1-1> \Rightarrow \chi_{1-1}(s_{1z},s_{2z}) = \beta(1)\beta(2) \qquad (6.5\text{-}22)$$

和

$$|\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}00> \Rightarrow \chi_{00}(s_{1z},s_{2z}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)] \qquad (6.5\text{-}23)$$

例 6.5-2 一个电子在中心力场中运动的“轨道”-自旋耦合定态。记电子在中心力场中运动不计自旋的定态态矢量为$|nlm>$，式中l是电子轨道角动量的角量子数，m是相应磁量子数（见§4.1）。现在计及电子的“轨道”-自旋耦合，注意到电子自旋角量子数$s=\frac{1}{2}$，故电子总角动量$\boldsymbol{J}$的角量子数$j=l+\frac{1}{2}$、$l-\frac{1}{2}$（若$l\neq0$）或$j=\frac{1}{2}$（若$l=0$）。电子的“轨道”-自旋耦合定态态矢量$|nlsjm_j>$按式(6.5-19)写成展开式

$$\begin{aligned}|nlsjm_j> &= \sum_{m_z(m)} |nlmsm_s><lmsm_s|lsjm_j> \\ &= |nlm_j-\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}> \\ &\quad \cdot <lm_j-\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}|l\ \frac{1}{2}jm_j> \\ &\quad + |nlm_j+\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}-\frac{1}{2}> \\ &\quad \cdot <lm_j+\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}-\frac{1}{2}|l\ \frac{1}{2}jm_j> \end{aligned} \qquad (6.4\text{-}24)$$

在 $\hat{r}$ 和 $\hat{S}_z$ 共同表象，对于 $j=l+\frac{1}{2}(l\neq 0)$，查阅式(6.5-14)后得

$$|nlsjm_j>=|nl\ \frac{1}{2}l+\frac{1}{2}m_j>\Rightarrow\Psi_{nl\frac{1}{2}l+\frac{1}{2}m_j}(\boldsymbol{r},s_z)$$

$$=\sqrt{\frac{l+m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}}R_{nl}(r)Y_{lm_j-\frac{1}{2}}(\theta,\varphi)\chi_{\frac{1}{2}}(s_z)$$

$$+\sqrt{\frac{l-m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}}R_{nl}(r)Y_{lm_j+\frac{1}{2}}(\theta,\varphi)\chi_{-\frac{1}{2}}(s_z)$$

$$=\begin{pmatrix}\sqrt{\frac{l+m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}}R_{nl}(r)Y_{lm_j-\frac{1}{2}}(\theta,\varphi)\\ \sqrt{\frac{l-m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}}R_{nl}(r)Y_{lm_j+\frac{1}{2}}(\theta,\varphi)\end{pmatrix}\qquad(6.5\text{-}25)$$

对于 $j=l-\frac{1}{2}(l\neq 0)$，得

$$|nlsjm_j>=|nl\ \frac{1}{2}l-\frac{1}{2}m_j>\Rightarrow\Psi_{nl\frac{1}{2}l-\frac{1}{2}m_j}(\boldsymbol{r},s_z)$$

$$=-\sqrt{\frac{l-m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}}R_{nl}(r)Y_{lm_j-\frac{1}{2}}(\theta,\varphi)\chi_{\frac{1}{2}}(s_z)$$

$$+\sqrt{\frac{l+m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}}R_{nl}(r)Y_{lm_j+\frac{1}{2}}(\theta,\varphi)\chi_{-\frac{1}{2}}(s_z)$$

$$=\begin{pmatrix}-\sqrt{\frac{l-m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}}R_{nl}(r)Y_{lm_j-\frac{1}{2}}(\theta,\varphi)\\ \sqrt{\frac{l+m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}}R_{nl}(r)Y_{lm_j+\frac{1}{2}}(\theta,\varphi)\end{pmatrix}\qquad(6.5\text{-}26)$$

若$l=0$，则$j=s=\frac{1}{2}$，$m_j=m_s=\frac{1}{2}$、$-\frac{1}{2}$，有

$$|nlsjm_j> = |n00>|\frac{1}{2}m_s> \Rightarrow R_{n0}(r)Y_{00}(\theta,\varphi)\chi_{m_s}(s_z) \tag{6.5-27}$$

习　题

6-1　设矢量算符$\hat{A}$与泡利算符$\hat{\sigma}$对易，证明：

(1) $[\hat{\sigma},\hat{A}\cdot\hat{\sigma}]=2i\hat{A}\times\hat{\sigma}$

(2) $\hat{\sigma}(\hat{A}\cdot\hat{\sigma})+(\hat{A}\cdot\hat{\sigma})\hat{\sigma}=2\hat{A}$

(3) $\hat{\sigma}(\hat{\sigma}\cdot\hat{A})=i\hat{A}\times\hat{\sigma}+\hat{A}$

$(\hat{\sigma}\cdot\hat{A})\hat{\sigma}=-i\hat{A}\times\hat{\sigma}+\hat{A}$

6-2　设矢量算符$\hat{A}$和$\hat{B}$分别与泡利算符$\hat{\sigma}$对易（$\hat{A}$与$\hat{B}$之间不一定对易），证明：

(1) $(\hat{\sigma}\cdot\hat{A})(\hat{\sigma}\cdot\hat{B})=\hat{A}\cdot\hat{B}+i\hat{\sigma}\cdot(\hat{A}\times\hat{B})$

(2) $(\hat{\sigma}\cdot\boldsymbol{n})^2=1$，$\boldsymbol{n}$为任意方向的单位矢量

$(\hat{\sigma}\cdot\hat{r})^2=\hat{r}^2$

$(\hat{\sigma}\cdot\hat{p})^2=\hat{p}^2$

$(\hat{\sigma}\cdot\hat{L})^2=\hat{L}^2-\hbar\hat{\sigma}\cdot\hat{L}$

6-3　设矢量算符$\hat{A}$、$\hat{B}$和$\hat{C}$分别与泡利算符$\hat{\sigma}$对易，证明：

(1) $T_r[\hat{\sigma}\cdot\hat{A}]=0$

(2) $T_r[(\hat{\sigma}\cdot\hat{A})(\hat{\sigma}\cdot\hat{B})]=2\hat{A}\cdot\hat{B}$

(3) $T_r[(\hat{\sigma}\cdot\hat{A})(\hat{\sigma}\cdot\hat{B})(\hat{\sigma}\cdot\hat{C}])=2i(\hat{A}\times\hat{B})\cdot\hat{C}=2i\hat{A}\cdot(\hat{B}\times\hat{C})$

6-4　试求：

(1) 算符$\hat{\sigma}_n=\hat{\sigma}\cdot\boldsymbol{n}$在$\hat{\sigma}_z$表象的本征矢量组，式中单位矢量$\boldsymbol{n}=(1,\theta,\varphi)$；

(2) 在$\hat{\sigma}_z$的本征态χ_{+1}和χ_{-1}下，$\hat{\sigma}_n$的可能取值的几率及期望值；

(3) 在$\hat{\sigma}_n$的本征态χ_{+1}和χ_{-1}下，$\hat{\sigma}_x$、$\hat{\sigma}_y$和$\hat{\sigma}_z$的各个可能取值的几率及期望值。

答：(1) $\chi_{+1}(s_z)=\begin{pmatrix}\cos\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi/2}\\ \sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi/2}\end{pmatrix}$，$\chi_{-1}(s_z)=\begin{pmatrix}-\sin\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi/2}\\ \cos\frac{\theta}{2}e^{i\varphi/2}\end{pmatrix}$

(2) 在$\hat{\sigma}_z$的本征态χ_{+1}下，$\hat{\sigma}_n$取值为$+1$的几率是$\cos^2(\frac{\theta}{2})$，取值为-1

的几率是 $\sin^2(\frac{\theta}{2})$，$\bar{\sigma}_n=\cos\theta$；在 $\hat{\sigma}_z$ 的本征态 χ_{-1} 下，$\hat{\sigma}_n$ 取值为 +1 的几率是 $\sin^2(\frac{\theta}{2})$，取值为 −1 的几率是 $\cos^2(\frac{\theta}{2})$，$\bar{\sigma}_n=-\cos\theta$；

(3) 在 $\hat{\sigma}_n$ 的本征态 $\chi_{+1}(s_z)$ 下：

	取值+1 的几率	取值−1 的几率	期　望　值
$\hat{\sigma}_x$	$\frac{1}{2}(1+\sin\theta\cos\varphi)$	$\frac{1}{2}(1-\sin\theta\cos\varphi)$	$\sin\theta\cos\varphi$
$\hat{\sigma}_y$	$\frac{1}{2}(1+\sin\theta\sin\varphi)$	$\frac{1}{2}(1-\sin\theta\sin\varphi)$	$\sin\theta\sin\varphi$
$\hat{\sigma}_z$	$\cos^2(\frac{\theta}{2})$	$\sin^2(\frac{\theta}{2})$	$\cos\theta$

在 $\hat{\sigma}_n$ 的本征态 $\chi_{-1}(s_z)$ 下：

	取值+1 的几率	取值−1 的几率	期　望　值
$\hat{\sigma}_x$	$\frac{1}{2}(1-\sin\theta\cos\varphi)$	$\frac{1}{2}(1+\sin\theta\cos\varphi)$	$-\sin\theta\cos\varphi$
$\hat{\sigma}_y$	$\frac{1}{2}(1+\sin\theta\sin\varphi)$	$\frac{1}{2}(1-\sin\theta\sin\varphi)$	$\sin\theta\sin\varphi$
$\hat{\sigma}_z$	$\sin^2\frac{\theta}{2}$	$\cos^2\frac{\theta}{2}$	$-\cos\theta$

6-5　试求算符 $\hat{\sigma}_n=\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\boldsymbol{n}$ 在 $\hat{\sigma}_z$ 表象的本征矢量组，式中单位矢量 $\boldsymbol{n}$ 的方向余弦为($\cos\alpha,\cos\beta,\cos\gamma$)。

答：$\chi_{+1}(s_z)=\dfrac{1}{2\cos\dfrac{\gamma}{2}}\begin{pmatrix}1+\cos\gamma\\ \cos\alpha+i\cos\beta\end{pmatrix}$

$$\chi_{-1}(s_z)=\frac{1}{2\cos\frac{\gamma}{2}}\begin{pmatrix}-\cos\alpha+i\cos\beta\\ 1+\cos\gamma\end{pmatrix}$$

6-6　设电子在 x 方向极化[电子处于自旋 $\hat{S}_x$ 的本征态 $\chi_{\frac{1}{2}}(s_x)$]。求 $\hat{\sigma}_n$ 取

值的几率以及期望值，设单位矢量 $\boldsymbol{n}$ 的方向余弦为($\cos\alpha,\cos\beta,\cos\gamma$)。

答：$\hat{\sigma}_n$ 取值 $+1$ 的几率为 $\cos^2(\frac{\alpha}{2})$，取值为 -1 的几率为 $\sin^2(\frac{\alpha}{2})$，$\bar{\sigma}_n=\cos\alpha$

6-7　设电子束处于 $l=0$ 态，且沿某方向自旋极化。它在通过不均匀磁场后分为强度不同的两束，其中自旋平行于磁场的一束与自旋反平行于磁场的一束之强度比为 $m:n$。求入射极化电子束的自旋方向与外磁场方向之间的夹角 θ。

答：$\mathrm{ctg}^2(\frac{\theta}{2})=\frac{m}{n}$

6-8　电子束处于 $l=0$ 态，通过斯特恩-盖拉赫装置后分为两束。将其中一束再通过类似装置，但其磁场方向相对于第一个装置的磁场方向之间有倾斜角 α，求通过第二个装置后再分裂为两束的强度比。

答：$\mathrm{ctg}^2(\frac{\alpha}{2})$，$\mathrm{tg}^2(\frac{\alpha}{2})$

6-9　只考虑自旋运动。设电子处于恒定均匀磁场 $\boldsymbol{B}=(0,B,0)$ 中，初始 $t=0$ 时刻处于态 $\chi(0)=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$ 下，求在 $t>0$ 时刻

(1) 自旋态 $\chi(t)$；

(2) 期望值 $\overline{\sigma_x(t)}$、$\overline{\sigma_y(t)}$ 和 $\overline{\sigma_z(t)}$；

(3) 经过多少时间 τ，电子处于态 $\chi(\tau)=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$ 下？

(4) 在时刻 t，电子自旋向上($s_z=+\frac{\hbar}{2}$)和向下($s_z=-\frac{\hbar}{2}$)的几率比。

答：(1) $\chi(t)=\begin{pmatrix}\cos\omega t\\ \sin\omega t\end{pmatrix}$，$\omega=\frac{\mu_B}{\hbar}B$

(2) $\overline{\sigma_x(t)}=\sin(2\omega t)$，　$\overline{\sigma_y(t)}=0$，　$\overline{\sigma_z(t)}=\cos(2\omega t)$

(3) $\tau=\frac{\pi(2n+1)}{2\omega}$，　$n=0,1,2,3,\cdots$

(4) $\frac{\rho_+}{\rho_-}=\mathrm{ctg}^2(\omega t)$

6-10　粒子自旋 $s=\frac{1}{2}$，自旋磁矩 $\hat{M}_s=\mu_0\hat{\sigma}$，置于恒定均匀的磁场 $\boldsymbol{B}=(0,0,B)$ 中。设 $t=0$ 时刻处于 $\hat{\sigma}_n$ 的本征态 $\chi_{+1}(s_z)$ 下，单位矢量 $\boldsymbol{n}=(1,\theta,\varphi)$。求在 $t>0$ 时刻，

(1) 自旋态 $\chi(t)$；

(2) 期望值$\overline{\sigma_x(t)}$、$\overline{\sigma_y(t)}$和$\overline{\sigma_z(t)}$。

答：(1) $\chi(t)=\begin{pmatrix}\cos\dfrac{\theta}{2}\exp[i(\omega t-\dfrac{\varphi}{2})]\\ \sin\dfrac{\theta}{2}\exp[-i(\omega t-\dfrac{\varphi}{2})]\end{pmatrix}$，$\omega=\dfrac{\mu_0}{\hbar}B$

(2) $\overline{\sigma_x(t)}=\sin\theta\cos(2\omega t-\varphi)$，$\overline{\sigma_y(t)}=-\sin\theta\sin(2\omega t-\varphi)$，$\overline{\sigma_z(t)}=\cos\theta$

6-11 粒子自旋$s=\dfrac{1}{2}$，自旋磁矩$\hat{\boldsymbol{M}}_s=\mu_0\hat{\boldsymbol{\sigma}}$，置于恒定均匀磁场$\boldsymbol{B}$中，磁场方向的方向余弦为$(\cos\alpha,\cos\beta,\cos\gamma)$。设$t=0$时刻处于$\hat{\sigma}_z$的本征态$\chi_{+1}(s_z)=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$下，求在$t>0$时刻，

(1) 自旋态$\chi(t)$；

(2) 期望值$\overline{\sigma_x(t)}$、$\overline{\sigma_y(t)}$和$\overline{\sigma_z(t)}$。

答：(1) $\chi(t)=\begin{pmatrix}\cos\omega t+i\cos\gamma\sin\omega t\\ (i\cos\alpha-\cos\beta)\sin\omega t\end{pmatrix}$，$\omega=\dfrac{\mu_0}{\hbar}B$

(2) $\overline{\sigma_x(t)}=\cos\alpha\cos\gamma(1-\cos2\omega t)-\cos\beta\sin2\omega t$

$\overline{\sigma_y(t)}=\cos\beta\cos\gamma(1-\cos2\omega t)+\cos\alpha\sin2\omega t$

$\overline{\sigma_z(t)}=\cos^2\gamma+(1-\cos^2\gamma)\cos2\omega t$

6-12 两个电子的泡利算符分别为$\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1$和$\hat{\boldsymbol{\sigma}}_2$，记$\hat{\boldsymbol{\sigma}}=\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1+\hat{\boldsymbol{\sigma}}_2$。

(1)证明 $\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}}_2=-3+\dfrac{1}{2}\hat{\boldsymbol{\sigma}}^2$，$(\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}}_2)^2=3-2\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}}_2$

(2)求$\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}}_2$的本征值及相应的本征矢量。

答：(2)本征值是1，−3；相应的本征矢量分别是式(6.5-20)～(6.5-22)和式(6.5-23)。

6-13 定义算符$\hat{\sigma}_{12}=\dfrac{3(\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{r}})(\hat{\boldsymbol{\sigma}}_2\cdot\hat{\boldsymbol{r}})}{r^2}-\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}}_2$，$(\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)$。

(1) 证明 $\hat{\sigma}_{12}=\dfrac{3(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\hat{\boldsymbol{r}})^2}{2r^2}-\dfrac{\hat{\boldsymbol{\sigma}}^2}{2}$，$(\hat{\boldsymbol{\sigma}}=\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1+\hat{\boldsymbol{\sigma}}_2)$

(2) 证明 $\hat{\sigma}_{12}^2=6+2\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}}_2-2\hat{\sigma}_{12}=\hat{\boldsymbol{\sigma}}^2-2\hat{\sigma}_{12}$

(3) 求$\hat{\sigma}_{12}$的本征值。

答：(3) $\hat{\sigma}_{12}$的本征值为0，2和−4

6-14 分别求下列两个算符的本征值和本征矢量：

(1) $\hat{H}_1=a(\hat{\sigma}_{1z}+\hat{\sigma}_{2z})+b\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}}_2$

(2) $\hat{H}_2=a_1\hat{\sigma}_{1z}+a_2\hat{\sigma}_{2z}+b\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}}_2$，$(a_1\neq a_2)$

式中，a、b、a_1和a_2为实参量。

答：(1) $\hat{H}_1$ 的本征值为 $2a+b, b, -2a+b, -3b$

(2) $\hat{H}_2$ 的本征值为 $\pm(a_1+a_2)+b, -b\pm\sqrt{(a_1-a_2)^2+4b^2}$

6-15 电子在中心力场中运动处于态 $\Psi=\begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{2}{3}}R_{21}(r)Y_{1-1}(\theta,\varphi) \\ \frac{\sqrt{3}}{3}R_{21}(r)Y_{10}(\theta,\varphi) \end{pmatrix}$,

求轨道角动量 $\hat{L}_z$、自旋 $\hat{S}_z$ 以及磁矩 $-\frac{\mu_B}{\hbar}(\hat{L}_z+2\hat{S}_z)$ 的期望值。

答：$\overline{L}_z=-\frac{2}{3}\hbar, \overline{S}_z=\frac{\hbar}{6}, \overline{M}_z=\frac{1}{3}\mu_B$

6-16 求自旋 $s=1$ 的两个粒子的总自旋 $\hat{S}^2$ 和 $\hat{S}_z$ 的共同本征矢量组。

答：记 α、β 和 γ 分别为单粒子对应于 $m_s=1$、0、-1 的归一化自旋态矢量，有

$S=2$： $\chi_{22}=\alpha(1)\alpha(2)$

$$\chi_{21}=\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)]$$

$$\chi_{20}=\frac{1}{\sqrt{6}}[\alpha(1)\gamma(2)+2\beta(1)\beta(2)+\gamma(1)\alpha(2)]$$

$$\chi_{2-1}=\frac{1}{\sqrt{2}}[\beta(1)\gamma(2)+\gamma(1)\beta(2)]$$

$$\chi_{2-2}=\gamma(1)\gamma(2)$$

$S=1$： $\chi_{11}=\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)]$

$$\chi_{10}=\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\gamma(2)-\gamma(1)\alpha(2)]$$

$$\chi_{1-1}=\frac{1}{\sqrt{2}}[\beta(1)\gamma(2)-\gamma(1)\beta(2)]$$

$S=0$： $\chi_{00}=\frac{1}{\sqrt{3}}[\alpha(1)\gamma(2)-\beta(1)\beta(2)+\gamma(1)\alpha(2)]$

6-17 求自旋 $s=\frac{1}{2}$ 的三个粒子的总自旋 $\hat{S}^2$ 和 $\hat{S}_z$ 的共同本征矢量组。

答：记 α 和 β 分别为单粒子对应于 $m_s=\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 的归一化自旋态矢量，有

$S=\frac{3}{2}$： $\chi_{\frac{3}{2},\frac{3}{2}}=\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)$

$$\chi_{\frac{3}{2},\frac{1}{2}}=\frac{1}{\sqrt{3}}[\alpha(1)\alpha(2)\beta(3)+\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)+\beta(1)\alpha(2)\alpha(3)]$$

$$\chi_{\frac{3}{2},-\frac{1}{2}}=\frac{1}{\sqrt{3}}[\beta(1)\beta(2)\alpha(3)+\beta(1)\alpha(2)\beta(3)+\alpha(1)\beta(2)\beta(3)]$$

$$\chi_{\frac{3}{2},-\frac{3}{2}}=\beta(1)\beta(2)\beta(3)$$

$S=\frac{1}{2}$：
$$\chi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}=\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)]\alpha(3)$$

$$\chi_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}=\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)]\beta(3)$$

$S=\frac{1}{2}$：
$$\chi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}=\frac{1}{\sqrt{2}}\alpha(1)[\alpha(2)\beta(3)-\beta(2)\alpha(3)]$$

$$\chi_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}=\frac{1}{\sqrt{2}}\beta(1)[\alpha(2)\beta(3)-\beta(2)\alpha(3)]$$

6-18　在 $\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 共同本征态 $|jj>$ 下，求角动量 $\hat{J}_n=\hat{\boldsymbol{J}}\cdot\boldsymbol{n}$ 取 $2j+1$ 个不同值 $m_j'\hbar$，$m_j'=j,j-1,\cdots,-j$ 的几率。式中，单位矢量 $\boldsymbol{n}=(1,\theta,\varphi)$。

答：$w(m_j')=\frac{(2j)!}{(j+m_j')!\,(j-m_j')!}\left[\cos^2(\frac{\theta}{2})\right]^{j+m_j'}\left[\sin^2(\frac{\theta}{2})\right]^{j-m_j'}$

第七章　原子光谱的精细结构

计入电子自旋以后，原子的哈密顿算符将附加上与电子自旋有关的作用项，这使得原子的能级移动和分裂而形成精细结构，导致原子的光谱有精细结构。

通过求解体系的在束缚态条件下的定态薛定谔方程，可以得到原子的能级结构。不过，计入电子自旋以后的体系定态薛定谔方程往往难以精确求解；另外，在一般实际问题中体系的哈密顿算符都不像理想情况的那么简单（即使不计及电子的自旋），相应的定态薛定谔方程也难以精确求解。于是不得不借助于各种近似计算方法，以求得问题的近似解。处理体系束缚定态所应用得最广泛的近似计算方法有定态微扰论和变分法等，可以近似求得原子束缚定态的能谱和相应的态矢量。

本章首先介绍体系束缚定态的上述两种近似计算方法（第一和第二节），然后应用定态微扰论分别具体推导出氢原子和碱金属原子能级的精细结构表示式，并且讨论原子光谱的精细结构（第三和第四节）。在论述中的很多场合，为简便起见，态矢量和力学量算符的表示都采用狄喇克符号。

§7.1　定态微扰论

这里叙述的是所谓瑞利-薛定谔微扰展开，用于求得体系束缚定态的能谱及相应态矢量的近似解。这种展开在实际问题中应用得很普遍。

7.1-1 瑞利-薛定谔微扰展开:非简并情况和简并情况

设体系的哈密顿算符 $\hat{H}$ 不显含时间 t,其定态薛定谔方程采用狄喇克符号表示为

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle, \qquad n=1,2,3,\cdots \tag{7.1-1}$$

要精确求解这个方程一般来说是困难的。但是,如果算符 $\hat{H}$ 可以写成

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}' \tag{7.1-2}$$

其中算符 $\hat{H}_0$ 的本征值方程

$$\hat{H}_0|\phi_n\rangle = E_n^0|\phi_n\rangle, \qquad n=1,2,3,\cdots \tag{7.1-3}$$

的解:本征值谱$\{E_n^0\}$和相应的正交归一化本征矢量完备组$\{|\phi_n\rangle\}$均已知,而 $\hat{H}'$项的作用相对于 $\hat{H}_0$ 项的作用又很小[具体见本节式(7.1-57)],称 $\hat{H}'$ 为微扰项,则体系的定态薛定谔方程式(7.1-1)可以用微扰展开方法近似求解。上面不失一般性,已假定 $\hat{H}_0$ 的本征值谱$\{E_n^0\}$完全分立,相应的本征矢量组的正交归一性和完备性分别表示为

$$\langle\phi_n|\phi_{n'}\rangle = \delta_{nn'}, \qquad n,n'=1,2,3,\cdots \tag{7.1-4}$$

和

$$\sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n| = \hat{1} \tag{7.1-5}$$

如果 $\hat{H}_0$ 的本征值谱部分为连续谱,则上式的求和应计入全部连续谱本征值相应的本征矢量。$\hat{H}_0$ 的本征矢量完备组$\{|\phi_n\rangle\}$张成一个黑伯特空间。不失一般性,又假定受到微扰项 $\hat{H}'$ 作用的真实体系的态矢量就在这个黑伯特空间中,即体系的任一态矢量都可以按 $\hat{H}_0$ 的本征矢量完备组$\{|\phi_n\rangle\}$展开。

我们集中考虑算符 $\hat{H}_0$ 的任意第 k 个分立的本征值 E_k^0。一般地说设 E_k^0 有 d 度简并(若 E_k^0 无简并则 $d=1$),记其相应 d 个简并的正交归一化本征矢量为$\{|\phi_{ki}\rangle\}$,$i=1,2,3,\cdots,d$。这 d 个本征矢量张成一个 d 维空间,常称为参考空间,它是体系的态矢量所在

黑伯特空间中的一个子空间。参考空间中的矢量$|\psi_k^0>$称为参考矢量。显然参考矢量有无限多个，任一参考矢量总可以视为$\hat{H}_0$的相应于本征值E_k^0的d个简并的正交归一化本征矢量$\{|\phi_{ki}>\}(i=1,2,3,\cdots,d)$线性叠加的结果，即

$$|\psi_k^0> = \sum_{i=1}^{d} C_{ki}|\phi_{ki}> \tag{7.1-6}$$

容易看出，它也是$\hat{H}_0$的本征值为E_k^0的本征矢量。因此，称这个参考空间对于$\hat{H}_0$的本征值E_k^0而言是完全简并的。当然，这个参考空间中只有d个参考矢量是独立无关的。现在再与真实体系作联系。体系由于其哈密顿算符$\hat{H}$式(7.1-2)是在$\hat{H}_0$的基础上加入了微扰项$\hat{H}'$，故它的所有可能束缚定态中有d个定态其态矢量$\{|\psi_{ka}>\}$ $(a=1,2,3,\cdots,d)$不同于但接近于$\hat{H}_0$的本征值为E_k^0的相应d个独立无关的归一化参考矢量$\{|\psi_{ka}^0>\}$ $(a=1,2,3,\cdots,d)$，它们称为体系的这d个束缚定态的零级近似态矢量；其能量$\{E_{ka}\}$ $(a=1,2,3,\cdots,d$，其中有些值可能相同)的值不同于又接近于$\hat{H}_0$的本征值E_k^0，E_k^0称为体系的这d个束缚定态的零级近似能量。于是，这里所讨论的问题归结为近似求解体系的定态薛定谔方程

$$\hat{H}|\psi_{ka}> = E_{ka}|\psi_{ka}>, \qquad a=1,2,3,\cdots,d \tag{7.1-7}$$

式中$E_{ka}(a=1,2,3,\cdots,d)$的零级近似为E_k^0，是已知的。

为了给出体系这d个束缚定态的态矢量和能量的微扰展开表示式，需要先引入如下一些算符：投影算符$\hat{P}$和$\hat{Q}$、波算符$\hat{\Omega}$和分解算符$\hat{R}$，以及有效哈密顿算符$\hat{H}_{eff}$。投影算符$\hat{P}$和$\hat{Q}$分别定义为

$$\hat{P} = \sum_{i=1}^{d} |\phi_{ki}><\phi_{ki}| \tag{7.1-8}$$

和

$$\hat{Q} = \sum_{n}{}' |\phi_n><\phi_n| \tag{7.1-9}$$

式中符号$\sum\limits_{n}{}'$表示对n求和不包括$n=k$的项。算符$\hat{P}$的作用是将体系的任一态矢量$|\Psi>$投影到参考空间中成为相应的一个参考矢量$|\psi_k^0>$：

$$\hat{P}|\Psi>=\sum_{i=1}^{d}|\phi_{ki}><\phi_{ki}|\Psi>=|\psi_k^0> \qquad (7.1\text{-}10)$$

而$\hat{Q}$的作用是将体系的任一态矢量$|\Psi>$投影到参考空间的正交补空间中：

$$\hat{Q}|\Psi>=\sum_{n}{}'|\phi_n><\phi_n|\Psi> \qquad (7.1\text{-}11)$$

由式(7.1-5)直接看出，$\hat{P}$和$\hat{Q}$有性质

$$\hat{P}+\hat{Q}=\hat{\mathbf{1}} \qquad (7.1\text{-}12)$$

又有

$$\hat{P}^+=\hat{P}, \qquad \hat{Q}^+=\hat{Q} \qquad (7.1\text{-}13)$$

$$\hat{P}^2=\hat{P}, \qquad \hat{Q}^2=\hat{Q} \qquad (7.1\text{-}14)$$

$$\hat{P}\hat{Q}=\hat{Q}\hat{P}=0 \qquad (7.1\text{-}15)$$

并且还有

$$[\hat{P},\hat{H}_0]=[\hat{Q},\hat{H}_0]=0 \qquad (7.1\text{-}16)$$

这可以利用式(7.1-5)将算符$\hat{H}_0$表示为

$$\hat{H}_0=\hat{H}_0\sum_{n}|\phi_n><\phi_n|=\sum_{n}E_n^0|\phi_n><\phi_n| \qquad (7.1\text{-}17)$$

后直接推得。利用投影算符$\hat{P}$，可以将体系所有束缚定态的态矢量变换为相应的参考矢量，其中只有d个参考矢量是独立无关的。这里强调一下，下面所说的d个独立无关的归一化参考矢量专指方程式(7.1-7)中体系的以E_k^0为零级近似能量的那d个束缚定态态矢量投影到参考空间所得到的：

$$|\psi_{ka}^0>=\hat{P}|\psi_{ka}>, \qquad a=1,2,3,\cdots,d \qquad (7.1\text{-}18)$$

它们将作为体系那d个束缚定态的零级近似态矢量。

再引入波算符$\hat{\Omega}$，定义为

$$|\psi_{ka}>=\hat{\Omega}|\psi_{ka}^0>, \qquad a=1,2,3,\cdots,d \qquad (7.1\text{-}19)$$

对照式(7.1-18)，将算符 $\hat{P}\hat{\Omega}$ 作用到 d 个独立无关的参考矢量 $|\psi_{ka}^0>(a=1,2,3,\cdots,d)$ 上，得

$$\hat{P}\hat{\Omega}|\psi_{ka}^0>=|\psi_{ka}^0>,\qquad a=1,2,3,\cdots,d$$

因而上式左右两边的算符作用在任一个参考矢量上所得到的结果相同，故限于对参考矢量作用有

$$\hat{P}\hat{\Omega}\hat{P}=\hat{P} \tag{7.1-20}$$

投影算符 $\hat{P}$ 和波算符 $\hat{\Omega}$ 的作用由图 7.1-1 简单地示意。

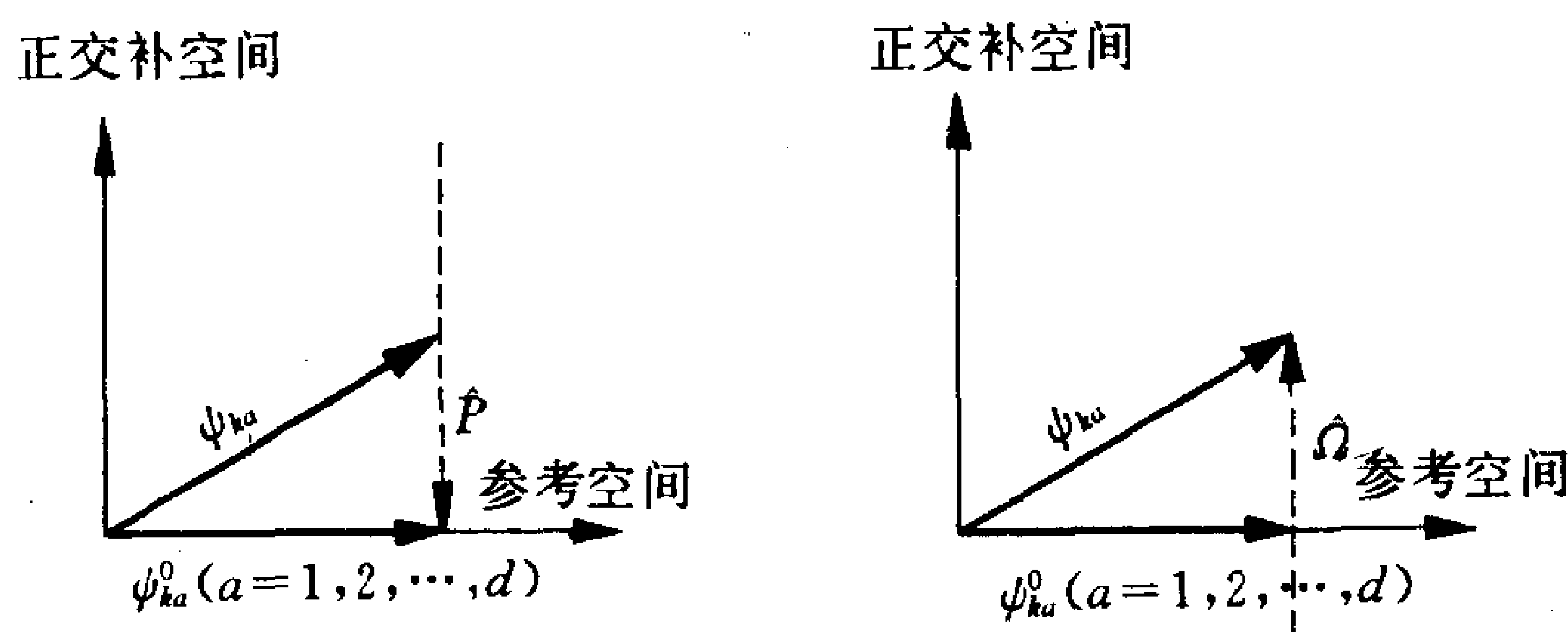


图 7.1-1 投影算符 $\hat{P}$ 和波算符 $\hat{\Omega}$ 的作用示意图

下面导出波算符 $\hat{\Omega}$ 满足的方程及 $\hat{\Omega}$ 的展开表示式。从体系的定态薛定谔方程式(7.1-7)出发，注意到方程中 $\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}'$，有

$$(E_{ka}-\hat{H}_0)|\psi_{ka}>=\hat{H}'|\psi_{ka}>,\qquad a=1,2,3,\cdots,d \tag{7.1-21}$$

将投影算符 $\hat{P}$ 左乘上式，并且利用式(7.1-16)，有

$$(E_{ka}-\hat{H}_0)|\psi_{ka}^0>=\hat{P}\hat{H}'|\psi_{ka}>,\qquad a=1,2,3,\cdots,d$$

再将波算符 $\hat{\Omega}$ 左乘上式，有

$$E_{ka}|\psi_{ka}>-\hat{\Omega}\hat{H}_0|\psi_{ka}^0>=\hat{\Omega}\hat{P}\hat{H}'\hat{\Omega}|\psi_{ka}^0>,a=1,2,3,\cdots,d \tag{7.1-22}$$

将式(7.1-21)和式(7.1-22)联立，消去 $E_{ka}|\psi_{ka}>$ 项，有

$$(\hat{\Omega}\hat{H}_0-\hat{H}_0\hat{\Omega})|\psi_{ka}^0>=(\hat{H}'\hat{\Omega}-\hat{\Omega}\hat{P}\hat{H}'\hat{\Omega})|\psi_{ka}^0>,\ a=1,2,3,\cdots,d \tag{7.1-23}$$

上式表明左右两边的算符作用在任一个参考矢量上所得到的结果相同，故限于在参考空间中作用，得到

$$[\hat{\Omega},\hat{H}_0]\hat{P}=(\hat{H}'\hat{\Omega}-\hat{\Omega}\hat{P}\hat{H}'\hat{\Omega})\hat{P} \tag{7.1-24}$$

这就是波算符 $\hat{\Omega}$ 满足的方程，它与体系的定态薛定谔方程式(7.1-7)等价。由于参考空间对于 $\hat{H}_0$ 的本征值 E_k^0 完全简并，上述方程还可具体写成

$$(E_k^0-\hat{H}_0)\hat{\Omega}\hat{P}=(\hat{H}'\hat{\Omega}-\hat{\Omega}\hat{P}\hat{H}'\hat{\Omega})\hat{P} \tag{7.1-25}$$

为了进一步导出波算符 $\hat{\Omega}$ 的展开表示式，需要引入分解算符 $\hat{R}$，定义为

$$\hat{R}=\frac{1}{E_k^0-\hat{H}_0}\hat{Q} \tag{7.1-26}$$

式中 $\hat{Q}$ 是投影算符式(7.1-9)，故 $\frac{1}{E_k^0-\hat{H}_0}$ 是限于在参考空间的正交补空间中作用的、算符 $E_k^0-\hat{H}_0$ 的逆算符。利用算符 $\hat{H}_0$ 的正交归一化本征矢量组完备性的式(7.1-5)以及按照投影算符 $\hat{Q}$ 的定义，分解算符 $\hat{R}$ 可以写成

$$\begin{aligned}\hat{R}&=\frac{1}{E_k^0-\hat{H}_0}\hat{Q}\sum_n|\phi_n\rangle\langle\phi_n|=\sum_n{}'\frac{1}{E_k^0-\hat{H}_0}|\phi_n\rangle\langle\phi_n|\\&=\sum_n{}'\frac{|\phi_n\rangle\langle\phi_n|}{E_k^0-E_n^0}\end{aligned} \tag{7.1-27}$$

将算符 $\hat{R}$ 式(7.1-26)左乘方程式(7.1-25)两边，注意到式(7.1-16)，有

$$\hat{Q}\hat{\Omega}\hat{P}=\hat{R}(\hat{H}'\hat{\Omega}-\hat{\Omega}\hat{P}\hat{H}'\hat{\Omega})\hat{P} \tag{7.1-28}$$

现在将波算符 $\hat{\Omega}$ 写成展开式，式中各项按所含微扰项 $\hat{H}'$ 的作用次数自低至高排列：

$$\hat{\Omega}=\hat{\Omega}^{(0)}+\hat{\Omega}^{(1)}+\hat{\Omega}^{(2)}+\cdots+\hat{\Omega}^{(n)}+\cdots \tag{7.1-29}$$

式中算符 $\hat{\Omega}^{(n)}$ 中含有微扰项 $\hat{H}'$ 的 n 次作用。设想若微扰项 $\hat{H}'=0$，则由上式有 $\hat{\Omega}=\hat{\Omega}^{(0)}$，而由式(7.1-19)有 $\hat{\Omega}=\hat{1}$，故

$$\hat{\Omega}^{(0)}=\hat{1} \tag{7.1-30}$$

将波算符 $\hat{\Omega}$ 的展开式(7.1-29)代回方程式(7.1-28)，方程的左边

利用式(7.1-12)和式(7.1-20)，有

$$\hat{Q}\hat{\Omega}\hat{P}=(\hat{1}-\hat{P})\hat{\Omega}\hat{P}=\hat{\Omega}\hat{P}-\hat{P}$$
$$=(\hat{\Omega}^{(1)}+\hat{\Omega}^{(2)}+\cdots+\hat{\Omega}^{(n)}+\cdots)\hat{P} \quad (7.1\text{-}31)$$

再比较方程式(7.1-28)左右两边含微扰 $\hat{H}'$ 的作用次数相同的项，并且注意到由于式(7.1-15)有 $\hat{R}\hat{P}=0$，以及注意到式(7.1-30)，得

$$\hat{\Omega}^{(1)}\hat{P}=\hat{R}\hat{H}'\hat{P},$$
$$\hat{\Omega}^{(2)}\hat{P}=\hat{R}(\hat{H}'\hat{\Omega}^{(1)}-\hat{\Omega}^{(1)}\hat{P}\hat{H}')\hat{P},$$
$$\hat{\Omega}^{(3)}\hat{P}=\hat{R}(\hat{H}'\hat{\Omega}^{(2)}-\hat{\Omega}^{(2)}\hat{P}\hat{H}'-\hat{\Omega}^{(1)}\hat{P}\hat{H}'\hat{\Omega}^{(1)})\hat{P},$$
$$\cdots\cdots \quad (7.1\text{-}32)$$

再将 $\hat{\Omega}^{(1)}\hat{P}$ 式代入 $\hat{\Omega}^{(2)}\hat{P}$ 式中，将 $\hat{\Omega}^{(1)}\hat{P}$ 和 $\hat{\Omega}^{(2)}\hat{P}$ 式代入 $\hat{\Omega}^{(3)}\hat{P}$ 式中，……，则

$$\hat{\Omega}^{(0)}\hat{P}=\hat{P},$$
$$\hat{\Omega}^{(1)}\hat{P}=\hat{R}\hat{H}'\hat{P},$$
$$\hat{\Omega}^{(2)}\hat{P}=\hat{R}\hat{H}'\hat{R}\hat{H}'\hat{P}-\hat{R}^2\hat{H}'\hat{P}\hat{H}'\hat{P},$$
$$\hat{\Omega}^{(3)}\hat{P}=\hat{R}\hat{H}'\hat{R}\hat{H}'\hat{R}\hat{H}'\hat{P}-\hat{R}\hat{H}'\hat{R}^2\hat{H}'\hat{P}\hat{H}'\hat{P}-\hat{R}^2\hat{H}'\hat{R}\hat{H}'\hat{P}\hat{H}'\hat{P}$$
$$+\hat{R}^3\hat{H}'\hat{P}\hat{H}'\hat{P}\hat{H}'\hat{P}-\hat{R}^2\hat{H}'\hat{P}\hat{H}'\hat{R}\hat{H}'\hat{P},$$
$$\cdots\cdots \quad (7.1\text{-}33)$$

即波算符 $\hat{\Omega}$ 式(7.1-29)限于在参考空间中作用，写为

$$\hat{\Omega}\hat{P}=\hat{P}+\hat{R}\hat{H}'\hat{P}+(\hat{R}\hat{H}'\hat{R}\hat{H}'\hat{P}-\hat{R}^2\hat{H}'\hat{P}\hat{H}'\hat{P})+\cdots \quad (7.1\text{-}34)$$

如果将投影算符 $\hat{P}$ 式(7.1-8)和分解算符 $\hat{R}$ 式(7.1-27)代入上式右边，就得到波算符 $\hat{\Omega}$ 更具体的展开表示式。

最后还要引入有效哈密顿算符 $\hat{H}_{\text{eff}}$，定义为

$$\hat{H}_{\text{eff}}|\psi_{ka}^0\rangle=E_{ka}|\psi_{ka}^0\rangle \qquad ,a=1,2,3,\cdots,d \quad (7.1\text{-}35)$$

对照体系(其哈密顿算符为 $\hat{H}$)的定态薛定谔方程式(7.1-7)看出，算符 $\hat{H}$ 与 $\hat{H}_{\text{eff}}$分别的本征矢量 $|\psi_{ka}\rangle$ 与 $|\psi_{ka}^0\rangle=\hat{P}|\psi_{ka}\rangle$ 相应有相同的本征值 $E_{ka}(a=1,2,3,\cdots,d)$；如果要求出算符 $\hat{H}$ 的 d 个本征值 E_{ka}，可以利用算符 $\hat{H}_{\text{eff}}$在参考空间中求解方程式(7.1-35)来得到。从体系的定态薛定谔方程式(7.1-7)出发：

$$\hat{H}|\psi_{ka}\rangle = E_{ka}|\psi_{ka}\rangle, \qquad a=1,2,3,\cdots,d$$

利用式(7.1-19)，有

$$\hat{H}\hat{\Omega}|\psi_{ka}^0\rangle = E_{ka}|\psi_{ka}\rangle, \qquad a=1,2,3,\cdots,d$$

再用投影算符 $\hat{P}$ 左乘上式，得

$$\hat{P}\hat{H}\hat{\Omega}|\psi_{ka}^0\rangle = E_{ka}|\psi_{ka}^0\rangle, \qquad a=1,2,3,\cdots,d$$

与方程式(7.1-35)比较，就得到有效哈密顿算符 $\hat{H}_{\rm eff}$限于在参考空间中作用的表示式：

$$\hat{H}_{\rm eff}\hat{P} = \hat{P}\hat{H}\hat{\Omega}\hat{P} = \hat{P}(\hat{H}_0+\hat{H}')\hat{\Omega}\hat{P} = \hat{P}(\hat{H}_0+\hat{H}'\hat{\Omega})\hat{P} \tag{7.1-36}$$

式中用到式(7.1-14)、(7.1-16)和式(7.1-20)。将波算符 $\hat{\Omega}$ 的展开式代入，并且将有效哈密顿算符 $\hat{H}_{\rm eff}$写成相应的展开式：

$$\hat{H}_{\rm eff} = \hat{H}_{\rm eff}^{(0)} + \hat{H}_{\rm eff}^{(1)} + \hat{H}_{\rm eff}^{(2)} + \hat{H}_{\rm eff}^{(3)} + \cdots + \hat{H}_{\rm eff}^{(n)} + \cdots \tag{7.1-37}$$

则有

$$\begin{aligned}
&\hat{H}_{\rm eff}^{(0)}\hat{P} = \hat{P}\hat{H}_0\hat{P},\\
&\hat{H}_{\rm eff}^{(1)}\hat{P} = \hat{P}\hat{H}'\hat{\Omega}^{(0)}\hat{P} = \hat{P}\hat{H}'\hat{P},\\
&\hat{H}_{\rm eff}^{(2)}\hat{P} = \hat{P}\hat{H}'\hat{\Omega}^{(1)}\hat{P} = \hat{P}\hat{H}'\hat{R}\hat{H}'\hat{P},\\
&\hat{H}_{\rm eff}^{(3)}\hat{P} = \hat{P}\hat{H}'\hat{\Omega}^{(2)}\hat{P} = \hat{P}\hat{H}'\hat{R}\hat{H}'\hat{R}\hat{H}'\hat{P} - \hat{P}\hat{H}'\hat{R}^2\hat{H}'\hat{P}\hat{H}'\hat{P},\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots,\\
&\hat{H}_{\rm eff}^{(n)}\hat{P} = \hat{P}\hat{H}'\hat{\Omega}^{(n-1)}\hat{P},\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots
\end{aligned} \tag{7.1-38}$$

即有效哈密顿算符 $\hat{H}_{\rm eff}$式(7.1-37)限于在参考空间中作用写为

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{\rm eff}\hat{P} &= \hat{P}\hat{H}_0\hat{P} + \hat{P}\hat{H}'\hat{P} + \hat{P}\hat{H}'\hat{R}\hat{H}'\hat{P} + \cdots\\
&= \hat{P}(\hat{H}_0 + \hat{H}' + \hat{H}'\hat{R}\hat{H}' + \cdots)\hat{P}
\end{aligned} \tag{7.1-39}$$

由以上所述，借助于波算符 $\hat{\Omega}$[式(7.1-19)和式(7.1-34)]和有效哈密顿算符 $\hat{H}_{\rm eff}$[式(7.1-35)和式(7.1-39)]对参考空间中相应参考矢量的作用，就可以求出真实体系的以 E_k^0 为零级近似能量的 d 个束缚定态其态矢量 $|\psi_{ka}\rangle$ 和能量 E_{ka}($a=1,2,3,\cdots,d$)的微

扰展开表示式。下面分两种情况讨论。

1. 非简并情况

如果算符 $\hat{H}_0$ 的本征值 E_k^0 无简并，即 $d=1$，则真实体系束缚定态态矢量 $|\psi_k>$ 的零级近似归一化矢量 $|\psi_k^0>$ 已知，就是 $|\phi_k>$。由式(7.1-19)，有

$$|\psi_k> = \hat{\Omega}|\psi_k^0> = \hat{\Omega}|\phi_k> \tag{7.1-40}$$

代入波算符 $\hat{\Omega}$ 的展开表示式(7.1-34)，并且将 $|\psi_k>$ 写成展开式：

$$|\psi_k> = |\psi_k^{(0)}> + |\psi_k^{(1)}> + |\psi_k^{(2)}> + |\psi_k^{(3)}> + \cdots \tag{7.1-41}$$

再利用分解算符 $\hat{R}$ 式(7.1-27)，可知

$$|\psi_k^{(0)}> = \hat{\Omega}^{(0)}|\phi_k> = |\phi_k> \tag{7.1-42}$$

$$|\psi_k^{(1)}> = \hat{\Omega}^{(1)}|\phi_k> = \hat{R}\hat{H}'|\phi_k> = \sum_n{}' |\phi_n> \frac{<\phi_n|\hat{H}'|\phi_k>}{E_k^0 - E_n^0} \tag{7.1-43}$$

$$\begin{aligned}|\psi_k^{(2)}> &= \hat{\Omega}^{(2)}|\phi_k> = (\hat{R}\hat{H}'\hat{R}\hat{H}' - \hat{R}^2\hat{H}'\hat{P}\hat{H}')|\phi_k> \\ &= \sum_n{}'\sum_m{}' |\phi_n> \frac{<\phi_n|\hat{H}'|\phi_m><\phi_m|\hat{H}'|\phi_k>}{(E_k^0-E_n^0)(E_k^0-E_m^0)} \\ &\quad - \sum_n{}'\sum_m{}' |\phi_n> \frac{<\phi_n|\phi_m><\phi_m|\hat{H}'|\phi_k><\phi_k|\hat{H}'|\phi_k>}{(E_k^0-E_n^0)(E_k^0-E_m^0)} \\ &= \sum_n{}'\sum_m{}' |\phi_n> \frac{<\phi_n|\hat{H}'|\phi_m><\phi_m|\hat{H}'|\phi_k>}{(E_k^0-E_n^0)(E_k^0-E_m^0)} \\ &\quad - \sum_n{}' |\phi_n> \frac{<\phi_n|\hat{H}'|\phi_k><\phi_k|\hat{H}'|\phi_k>}{(E_k^0-E_n^0)^2}\end{aligned} \tag{7.1-44}$$

………………………………

可以看出，$|\psi_k>$ 的展开表示式(7.1-41)中的第一项 $|\psi_k^{(0)}>$ 就是算符 $\hat{H}_0$ 的相应于本征值为 E_k^0 的归一化本征矢量 $|\phi_k>$，而其余各项都是由算符 $\hat{H}_0$ 的除 $|\phi_k>$ 这一个本征矢量以外的其余所有正交归一化本征矢量 $\{|\phi_n>\}$ 叠加而成，即都是在一维参考空间的正交补空间中。显然，$|\psi_k>$ 并非是归一化的，而由式(7.1-41)可直接看出，有

$$<\phi_k|\psi_k> = 1 \tag{7.1-45}$$

这称为已经中间归一化。$|\psi_k>$的展开表示式(7.1-41)中，第 $n+1$ 项$|\psi_k^{(n)}>$的叠加系数包含有算符 $\hat{H}'$在 $\hat{H}_0$ 表象的 n 个矩阵元的乘积。因为算符 $\hat{H}'$相对于 $\hat{H}_0$ 来说视为微扰项，即 $\hat{H}'$在 $\hat{H}_0$ 表象的矩阵元是小量，故$|\psi_k^{(n)}>$相对于$|\psi_k^{(0)}>$来说是 n 级小量，称为第 n 级修正。$|\psi_k^{(0)}>$是$|\psi_k>$的零级近似，而$|\psi_k>$的展开表示式(7.1-41)中前 $n+1$ 项之和称为真实体系束缚定态态矢量$|\psi_k>$的 n 级近似。

又将方程式(7.1-35)中$|\psi_k^0>$取为$|\phi_k>$：

$$\hat{H}_{\text{eff}}|\phi_k>=E_k|\phi_k> \tag{7.1-46}$$

因为$|\phi_k>$已经归一化，故体系的束缚定态能量 E_k 为

$$E_k=<\phi_k|\hat{H}_{\text{eff}}|\phi_k> \tag{7.1-47}$$

代入有效哈密顿算符 $\hat{H}_{\text{eff}}$的展开表示式(7.1-39)，并且将 E_k 写成展开式：

$$E_k=E_k^{(0)}+E_k^{(1)}+E_k^{(2)}+E_k^{(3)}+\cdots \tag{7.1-48}$$

再利用分解算符 $\hat{R}$ 式(7.1-27)，可知

$$E_k^{(0)}=<\phi_k|\hat{H}_{\text{eff}}^{(0)}|\phi_k>=<\phi_k|\hat{H}_0|\phi_k>=E_k^0, \tag{7.1-49}$$

$$E_k^{(1)}=<\phi_k|\hat{H}_{\text{eff}}^{(1)}|\phi_k>=<\phi_k|\hat{H}'|\phi_k>, \tag{7.1-50}$$

$$\begin{aligned}E_k^{(2)}&=<\phi_k|\hat{H}_{\text{eff}}^{(2)}|\phi_k>=<\phi_k|\hat{H}'\hat{R}\hat{H}'|\phi_k>\\&=\sum_n{}'\frac{<\phi_k|\hat{H}'|\phi_n><\phi_n|\hat{H}'|\phi_k>}{E_k^0-E_n^0}\\&=\sum_n{}'\frac{|<\phi_n|\hat{H}'|\phi_k>|^2}{E_k^0-E_n^0}\end{aligned} \tag{7.1-51}$$

……………………………

可以看出，在 E_k 的展开表示式(7.1-48)中，第一项 $E_k^{(0)}$ 就是算符 $\hat{H}_0$ 的本征值 E_k^0；因为算符 $\hat{H}'$ 视为微扰项，故 $E_k^{(n)}$ 项称为第 n 级修正。$E_k^{(0)}$ 是 E_k 的零级近似，而前 $n+1$ 项之和称为真实体系束缚定态能量 E_k 的 n 级近似。特别是能量一级近似为

$$E_k^{(0)}+E_k^{(1)}=<\phi_k|\hat{H}|\phi_k> \tag{7.1-52}$$

应用定态微扰论近似求解体系诸束缚定态的态矢量和能量就是求

出它们的 n 级近似解。

2. 简并情况

如果算符 $\hat{H}_0$ 的本征值 E_k^0 有简并，即简并度 $d>1$，则体系的以 E_k^0 为零级近似能量的 d 个束缚定态的正确零级近似归一化态矢量 $\{|\psi_{ka}^0>\}$ $(a=1,2,3,\cdots,d)$ 尚未知（并不一定就是 $\{\phi_{ki}\}$, $i=1,2,3,\cdots,d$），即它们用式(7.1-6)或者说式(7.1-18)和式(7.1-8)表示出来：

$$|\psi_{ka}^0> = \sum_{i=1}^{d} C_{ki}^{(a)} |\phi_{ki}>, \qquad a=1,2,3,\cdots,d \quad (7.1\text{-}53)$$

式中 d 组系数 $\{C_{ki}^{(a)}\}$ $(a=1,2,3,\cdots,d)$ 尚待确定，因而无法应用上述的 E_k^0 无简并情况的定态微扰展开公式。将上式代入方程式(7.1-35)：

$$\hat{H}_{\rm eff} \sum_{i=1}^{d} C_{ki}^{(a)} |\phi_{ki}> = E_{ka} \sum_{i=1}^{d} C_{ki}^{(a)} |\phi_{ki}>, \qquad a=1,2,\cdots,d$$

然后用左矢 $<\phi_{kj}|$ $(j=1,2,3,\cdots,d)$ 作用于上式两边，有

$$\sum_{i=1}^{d} C_{ki}^{(a)} <\phi_{kj}|\hat{H}_{\rm eff}|\phi_{ki}> = E_{ka} \sum_{i=1}^{d} C_{ki}^{(a)} \delta_{ji},$$
$$j=1,2,3,\cdots,d, \qquad a=1,2,3,\cdots,d$$

即

$$\sum_{i=1}^{d} [<\phi_{kj}|\hat{H}_{\rm eff}|\phi_{ki}> - E_{ka}\delta_{ji}] C_{ki}^{(a)} = 0,$$
$$j=1,2,3,\cdots,d, \qquad a=1,2,3,\cdots,d. \qquad (7.1\text{-}54)$$

这是关于 d 个变量 $\{C_{ki}^{(a)}\}$ $(i=1,2,3,\cdots,d)$ 的线性齐次代数方程组。这 d 个变量不能全为零，就要求这个方程组的系数行列式（d 行×d 列）必须为零，即

$$\det|<\phi_{kj}|\hat{H}_{\rm eff}|\phi_{ki}> - E_{ka}\delta_{ji}| = 0, \quad j,i=1,2,\cdots,d \qquad (7.1\text{-}55)$$

这是关于体系束缚定态能量 E_{ka} 的 d 次代数方程，通常称为久期方程，求解方程可以得到 E_{ka} 的 d 个值 $(a=1,2,3,\cdots,d)$。如果将有效哈密顿算符 $\hat{H}_{\rm eff}$ 的展开表示式(7.1-39)的前 $n+1$ 项之和代

入方程式(7.1-55)，则解出的 d 个 E_{ka} 值就是体系的以 E_k^0 为零级近似能量的 d 个束缚定态的能量 n 级近似值。假若 d 个 E_{ka} 值各不相同，就称算符 $\hat{H}_0$ 的本征值 E_k^0 在微扰项 $\hat{H}'$ 加入后简并完全解除。

将所求得的体系 d 个束缚定态能量 n 级近似值 $E_{ka}(a=1,2,3,\cdots,d)$ 的每一个值分别代回代数方程组式(7.1-54)，并且利用零级近似态矢量 $|\psi_{ka}^0>$ 式(7.1-53)的归一化条件：

$$<\psi_{ka}^0|\psi_{ka}^0>=1 \tag{7.1-56}$$

就可以分别计算出一组系数 $\{C_{ki}^{(a)}\}$ $(i=1,2,3,\cdots,d)$，总共可以得到 d 组 $(a=1,2,3,\cdots,d)$ 系数。再代回式(7.1-53)，就得到 d 个不同的 $|\psi_{ka}^0>$ $(a=1,2,3,\cdots,d)$，它们是体系 d 个束缚定态相应于 n 级近似能量 $E_{ka}(a=1,2,3,\cdots,d)$ 的正确零级近似归一化态矢量。再按照上述 E_k^0 无简并情况的做法，又可得到 n 级近似态矢量。

7.1-2 微扰展开的适用条件

不失一般性，考察 $\hat{H}_0$ 的本征值 E_k^0 无简并的情况。由体系束缚定态态矢量 $|\psi_k>$ 和能量 E_k 的微扰展开表示式均可看出，第二级修正与第一级修正的大小之比约为

$$\left|\frac{<\phi_k|\hat{H}'|\phi_n>}{E_k^0-E_n^0}\right| \qquad (E_n^0\neq E_k^0)$$

若要展开式收敛比较快，必须

$$\left|\frac{<\phi_k|\hat{H}'|\phi_n>}{E_k^0-E_n^0}\right|\ll 1, \qquad E_n^0\neq E_k^0 \tag{7.1-57}$$

这样，瑞利-薛定谔微扰展开近似方法实际上才较为适用。上式不仅要求微扰项 $\hat{H}'$ 在 $\hat{H}_0$ 表象的矩阵元是小量，而且要求能级 E_k^0 与其它诸能级 E_n^0 的间距不能太小。

7.1-3 应用举例

例 7.1-1 氢原子核的有限体系效应。

在§1.5的1.5-2段和§4.2的4.2-2段中都曾经论述过氢原子核的有限质量效应，须在氢原子的能级表示式中将折合质量μ替代电子的质量m_e，导致氢原子的能级产生微细位移。现在又将核不再当作质点，而视为半径为R($R\ll$玻尔半径a_0)的小球，可以估算核的有限体积效应对氢原子能量的修正，这也导致氢原子的能级产生微小位移。它们都常称为氢原子能级的超精细位移或同位素位移。

设氢原子($Z=1$)和类氢离子($Z>1$)的核电荷均匀地分布在半径为R的球体上，则电子所处核的静电势场为

$$V(r)=\begin{cases}-\dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{Ze^2}{R}\left(\dfrac{3}{2}-\dfrac{r^2}{2R^2}\right), & r<R\\ -\dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{Ze^2}{r}, & r\geqslant R\end{cases}\tag{7.1-58}$$

因此核的有限体积效应给出的微扰项为

$$\begin{aligned}\hat{H}'&=V(r)-\left(-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}\right)\\&=\begin{cases}-\dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{Ze^2}{R}\left(\dfrac{3}{2}-\dfrac{R}{r}-\dfrac{r^2}{2R^2}\right), & r<R\\ 0, & r\geqslant R\end{cases}\end{aligned}\tag{7.1-59}$$

由于电子具有波粒二象性并且作统计解释，原子内的那个电子是可能出现在核内的。

讨论原子的基态。基态的零级近似能量

$$E_1^{(0)}=-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z^2e^2}{2a_\mu}$$

无简并，相应的零级近似波函数为

$$\psi_{100}^0(\boldsymbol{r})=\left(\frac{Z^3}{\pi a_\mu^3}\right)^{1/2}\mathrm{e}^{-Zr/a_\mu}$$

可以应用定态微扰论非简并情况的能量展开表示式计算微扰作用$\hat{H}'$式(7.1-59)对原子基态能量的修正。下面计算一级修正值。

$$
\begin{aligned}
E_1^{(1)} &= \langle 100|\hat{H}'|100\rangle \\
&= 4\pi\int_0^R \frac{Z^3}{\pi a_\mu^3} e^{-2Zr/a_\mu}\left(-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)\frac{Ze^2}{R}\left(\frac{3}{2}-\frac{R}{r}-\frac{r^2}{2R^2}\right)r^2dr \\
&\simeq \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2Z^4e^2R^2}{5a_\mu^3}
\end{aligned}
\tag{7.1-60}
$$

计算中因为 r 的积分区间是$[0,R]$，而 $R\ll$玻尔半径 a_0，故可取 $e^{-2Zr/a_\mu}\simeq 1$。可知原子基态能量的一级修正值与零级近似值之比是

$$
\left|\frac{E_1^{(1)}}{E_1^{(0)}}\right| = \frac{4}{5}\left(\frac{ZR}{a_\mu}\right)^2 \tag{7.1-61}
$$

式中：$a_\mu\simeq 0.53\times10^{-10}$米；$R=A^{1/3}r_0$，其中 A 是核的质量数，$r_0\simeq 1.2\times10^{-15}$米[见式(1.3-17)]。故对于氢原子($Z=1$)的基态，$E_1^{(1)}$ 与 $E_1^{(0)}$ 之比的数量级为 10^{-10}。

对于原子的激发态($n>1$)，具体的计算得到能量一级修正值为

$$
E_n^{(1)} \simeq \begin{cases} \dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{2Z^4e^2R^2}{5a_\mu^3n^3}, & l=0 \\ 0, & l\neq 0 \end{cases} \tag{7.1-62}
$$

可以看出，$E_n^{(1)}$ 随 Z 的增大而增大，但随 n 的增大而减小，故重要的核有限体积效应发生在 Z 大的类氢离子的基态和低激发 s 态。

例 7.1-2 两个中性原子(或分子)设都处于基态，当它们之间的距离 R 比它们本身的线度大得多，它们之间通过瞬时电偶极矩-电偶极矩作用，统计平均地说相互作用能量是负值并且与 R^6 成反比，即为$-\dfrac{A}{R^6}$(A 为正常量)。这就是通常称谓的范德瓦耳斯(Van der Waals)吸引作用。应用定态微扰论至二级近似可以求出范德瓦耳斯吸引作用能量的表示式。

以两个氢原子为例。如图 7.1-2 所示，a 和 b 是两个氢原子的核，1 和 2 表示两个电子。在讨论电子的运动时，忽略不计核的运动。记体系的哈密顿算符为

$$
\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \tag{7.1-63}
$$

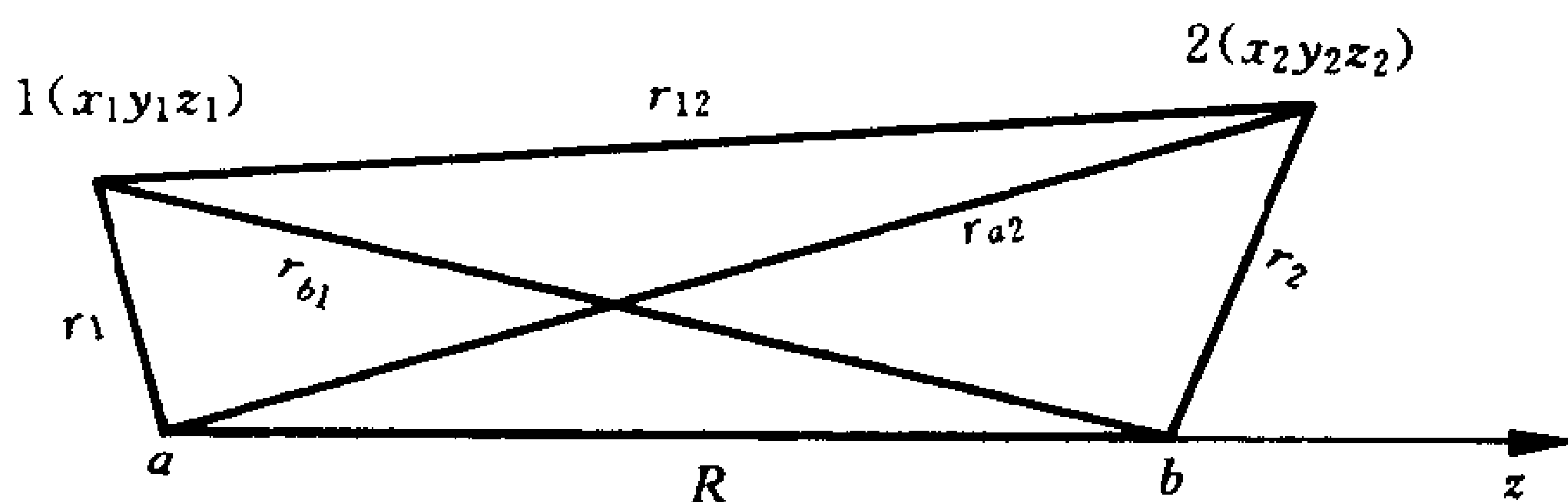


图 7.1-2　两个氢原子的核和电子之间的位置关系

其中

$$\hat{H}_0=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_1}\right)+\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_2}\right) \tag{7.1-64}$$

描述两个无相互作用的氢原子，而

$$\hat{H}'=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{e^2}{R}+\frac{e^2}{r_{12}}-\frac{e^2}{r_{a2}}-\frac{e^2}{r_{b1}}\right) \tag{7.1-65}$$

表示两个氢原子之间的静电相互作用。如果两个氢原子核之间的距离 R 很大，则 $\hat{H}'$ 式(7.1-65)的后三项可以按$\frac{1}{R}$的幂级数展开。由

$$\begin{aligned}r_{12}&=[(R+z_2-z_1)^2+(x_2-x_1)^2+(y_2-y_1)^2]^{1/2}\\&=R\left[1+\frac{2(z_2-z_1)}{R}+\frac{(z_2-z_1)^2}{R^2}\right.\\&\quad\left.+\frac{(x_2-x_1)^2}{R^2}+\frac{(y_2-y_1)^2}{R^2}\right]^{1/2}\end{aligned}$$

有

$$\begin{aligned}\frac{1}{r_{12}}&=\frac{1}{R}\left[1+\frac{2(z_2-z_1)}{R}+\frac{(z_2-z_1)^2}{R^2}+\frac{(x_2-x_1)^2}{R^2}+\frac{(y_2-y_1)^2}{R^2}\right]^{-1/2}\\&\simeq\frac{1}{R}\left\{1-\frac{z_2-z_1}{R}+\frac{\left(-\frac{1}{2}\right)\left(-\frac{3}{2}\right)}{2\,!}\frac{4(z_2-z_1)^2}{R^2}\right.\\&\quad\left.-\frac{1}{2R^2}[(z_2-z_1)^2+(x_2-x_1)^2+(y_2-y_1)^2]\right\}\end{aligned}$$

$$=\frac{1}{R}\left\{1-\frac{z_2-z_1}{R}+\frac{1}{2R^2}\left[2(z_2-z_1)^2-(x_2-x_1)^2-(y_2-y_1)^2\right]\right\}$$

而

$$r_{a2}=\left[(R+z_2)^2+x_2^2+y_2^2\right]^{1/2}$$

$$r_{b1}=\left[(R-z_1)^2+x_1^2+y_1^2\right]^{1/2}$$

类似地可有

$$\frac{1}{r_{a2}}\simeq\frac{1}{R}\left[1-\frac{z_2}{R}-\frac{r_2^2}{2R^2}+\frac{3}{2}\,\frac{z_2^2}{R^2}\right]$$

$$\frac{1}{r_{b1}}\simeq\frac{1}{R}\left[1-\frac{z_1}{R}-\frac{r_1^2}{2R^2}+\frac{3}{2}\,\frac{z_1^2}{R^2}\right]$$

代入式(7.1-65)，得到当 R 远大于原子本身的线度时，有

$$\begin{aligned}\hat{H}'&\simeq\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0R^3}(x_1x_2+y_1y_2-2z_1z_2)\\&=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0R^3}(\boldsymbol{r}_1\cdot\boldsymbol{r}_2-3z_1z_2)\\&=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0R^3}\left[\hat{\boldsymbol{D}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{D}}_2-3(\hat{\boldsymbol{D}}_1\cdot\boldsymbol{R}_0)(\hat{\boldsymbol{D}}_2\cdot\boldsymbol{R}_0)\right]\end{aligned}\tag{7.1-66}$$

式中 $\hat{\boldsymbol{D}}_1=-e\boldsymbol{r}_1$ 和 $\hat{\boldsymbol{D}}_2=-e\boldsymbol{r}_2$ 分别是两个氢原子的电偶极矩算符，$\boldsymbol{R}_0=\frac{\boldsymbol{R}}{R}$是单位向量。可以看出，上式示出两个氢原子之间是通过电偶极矩-电偶极矩作用而相互联系的。由于两个氢原子之间相距 R 很大，故 $\hat{H}'$ 式(7.1-66)可以视为微扰项。

假定两个氢原子都处于基态。体系的零级近似能量为两个无相互作用氢原子的基态能量之和：

$$E_{基}^{(0)}=2\times\left(-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\,\frac{e^2}{2a_\mu}\right)\tag{7.1-67}$$

零级近似态矢量取为

$$|\psi_{基}^0\rangle=|100\rangle_1|100\rangle_2\equiv|100,100\rangle\tag{7.1-68}$$

能量 $E_{基}^0$ 无简并。体系能量的一级修正由式(7.1-50)为

$E_{基}^{(1)}=\langle 100,100|\hat{H}'|100,100\rangle$

$$=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0 R^3}<100,100|\hat{\boldsymbol{D}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{D}}_2-3(\hat{\boldsymbol{D}}_1\cdot\boldsymbol{R}_0)(\hat{\boldsymbol{D}}_2\cdot\boldsymbol{R}_0)|100,100>$$

$$=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0 R^3}[{}_1<100|\hat{\boldsymbol{D}}_1|100>_1\cdot{}_2<100|\hat{\boldsymbol{D}}_2|100>_2$$

$$-3{}_1<100|\hat{\boldsymbol{D}}_1|100>_1\cdot\boldsymbol{R}_0\boldsymbol{R}_0\cdot{}_2<100|\hat{\boldsymbol{D}}_2|100>_2]$$

$$=0 \qquad (7.1\text{-}69)$$

这可以从氢原子在定态下电子坐标取值的几率分布直接看出：氢原子在任一定态下没有电偶极矩；直接计算也得到[用到宇称算符 $\hat{P}$，利用式(4.1-18) $\hat{P}|nlm>=(-1)^l|nlm>$ 和式(3.6-22) $\hat{P}\hat{\boldsymbol{r}}\hat{P}^{-1}=-\hat{\boldsymbol{r}}$，并且由式(3.3-66) $\hat{P}^2=1$ 知 $\hat{P}$ 不仅是线性厄密算符而且是么正算符 $\hat{P}^{-1}=\hat{P}^+$]

$$<nlm|\hat{\boldsymbol{D}}|nlm>=-e<nlm|\hat{\boldsymbol{r}}|nlm>$$

$$=-e<nlm|\hat{P}^{-1}\hat{P}\hat{\boldsymbol{r}}\hat{P}^{-1}\hat{P}|nlm>$$

$$=(-e)[(-1)^l(-1)^l]<nlm|-\hat{\boldsymbol{r}}|nlm>$$

$$=-<nlm|\hat{\boldsymbol{D}}|nlm>$$

即

$$<nlm|\hat{\boldsymbol{D}}|nlm>=0 \qquad (7.1\text{-}70)$$

体系能量的二级修正由式(7.1-51)为

$$E_{基}^{(2)}=\sum_{\substack{nlm\\n'l'm'\\能量连续谱的定态}}{}' \frac{|<nlm,n'l'm'|\hat{H}'|100,100>|^2}{2E_1^0-(E_n^0+E_{n'}^0)}$$

$$=-\frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2R^6}$$

$$\cdot\sum_{\substack{nlm\\n'l'm'\\能量连续\\谱的定态}}{}' \frac{|<nlm,n'l'm'|\boldsymbol{D}_1\cdot\boldsymbol{D}_2-3(\boldsymbol{D}_1\cdot\boldsymbol{R}_0)(\boldsymbol{D}_2\cdot\boldsymbol{R}_0)|100,100>|^2}{(E_n^0+E_{n'}^0)-2E_1^0}$$

$$=-\frac{A}{R^6} \qquad (7.1\text{-}71)$$

其中，A 是正的常量，具体作计算得到

$$A=\frac{6.5e^2a_\mu^5}{4\pi\varepsilon_0} \qquad (7.1\text{-}72)$$

可见 $E_{基}^{(2)}<0$，并且与 R^6 成反比。

值得指出，如果两个氢原子是处于不同的定态，则情况将有不同。为简单明确计，设一个氢原子处于基态，另一个氢原子处于 np 态。体系的零级近似能量是

$$E_n^{(0)}=E_1^0+E_n^0=-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{2a_\mu}\left(1+\frac{1}{n^2}\right) \tag{7.1-73}$$

相应的本征态矢量取为

$$|\phi\rangle=|100,n1m\rangle \quad 或 \quad |n1m,100\rangle, \qquad m=1,0,-1 \tag{7.1-74}$$

可见能量 E_n^0 有 6 度简并。应用简并情况下的定态微扰论计算能量至一级近似。将微扰项 $\hat{H}'$ 式(7.1-66)中变量作变换

$$\left.\begin{aligned}\xi_j&=x_j+iy_j=r_j\sin\theta_j e^{i\varphi_j},\\ \xi_j^+&=x_j-iy_j=r_j\sin\theta_j e^{-i\varphi_j},\end{aligned}\quad j=1,2\right\} \tag{7.1-75}$$

得

$$\hat{H}'=\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 R^3}(\xi_1\xi_2^++\xi_1^+\xi_2-4z_1z_2) \tag{7.1-76}$$

由久期方程式(7.1-55)，方程中的矩阵元

$$\begin{aligned}&\langle n1m,100|\hat{H}'|100,n1m'\rangle\\ &=\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 R^3}({}_1\langle n1m|\hat{\xi}_1|100\rangle_1\,{}_2\langle 100|\hat{\xi}_2^+|n1m'\rangle_2\\ &\quad+{}_1\langle n1m|\hat{\xi}_1^+|100\rangle_1\,{}_2\langle 100|\hat{\xi}_2|n1m'\rangle_2\\ &\quad-4\,{}_1\langle n1m|\hat{z}_1|100\rangle_1\,{}_2\langle 100|\hat{z}_2|n1m'\rangle_2)\end{aligned}$$

式中的径向积分可以利用氢原子 $1s$ 态和 np 态的径向函数直接计算出：

$$r_0\equiv\int_0^\infty R_{10}(r)R_{n1}(r)r^3\mathrm{d}r\underset{(n=2)}{=}\frac{128\sqrt{6}}{243}a_\mu \tag{7.1-77}$$

而式中不为零的矩阵元算得为

$$\langle n11|\hat{\xi}|100\rangle=\int\psi_{n11}^*(\boldsymbol{r})r\sin\theta e^{i\varphi}\psi_{100}(\boldsymbol{r})r^2\mathrm{d}r\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$$

$$=-\sqrt{\frac{2}{3}}r_0=\langle 100|\hat{\xi}^+|n11\rangle,$$

$$<100|\hat{\xi}|n1-1>=\sqrt{\frac{2}{3}}r_0=<n1-1|\hat{\xi}^+|100>,$$

$$<n10|\hat{z}|100>=\int\psi_{n10}^*(r)r\cos\theta\psi_{100}(r)r^2\mathrm{d}r\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$$

$$=\frac{1}{\sqrt{3}}r_0=<100|\hat{z}|n10> \tag{7.1-78}$$

其余的矩阵元均为零，于是得到 $\hat{H}'$ 的矩阵元

$$<n1m,100|\hat{H}'|100,n1m'>$$
$$=\frac{e^2r_0^2}{8\pi\varepsilon_0R^3}\left(\frac{2}{3}\delta_{1m}\delta_{1m'}+\frac{2}{3}\delta_{-1m}\delta_{-1m'}-\frac{4}{3}\delta_{0m}\delta_{0m'}\right) \tag{7.1-79}$$

可以看出，只有 $m=m'=1,0,-1$ 的矩阵元不为零。考虑到微扰项 $\hat{H}'$ 是线性厄密算符，又有

$$<100,n1m'|\hat{H}'|n1m,100>=<n1m,100|\hat{H}'|100,n1m'>^* \tag{7.1-80}$$

通过类似的计算可得久期方程式(7.1-55)中 $\hat{H}'$ 的其余矩阵元等于零。代入方程式(7.1-55)，将零级近似能量 $E_n^{(0)}$ 式(7.1-73)相应的 6 个简并的本征态矢量 $|\phi>$ 式(7.1-74)按如下次序编行列号：$|100,n11>$、$|n11,100>$、$|100,n10>$、$|n10,100>$、$|100,n1-1>$、$|n1-1,100>$，并且记

$$\varepsilon\equiv\frac{e^2r_0^2}{8\pi\varepsilon_0R^3}\underset{(n=2)}{=}\frac{16384}{19683}\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{a_\mu}\left(\frac{a_\mu}{R^3}\right)^3 \tag{7.1-81}$$

则久期方程写为

$$\det\begin{vmatrix} E_n^{(0)}-E_n & \frac{2}{3}\varepsilon & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{2}{3}\varepsilon & E_n^{(0)}-E_n & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_n^{(0)}-E_n & -\frac{4}{3}\varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{4}{3}\varepsilon & E_n^{(0)}-E_n & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_n^{(0)}-E_n & \frac{2}{3}\varepsilon \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2}{3}\varepsilon & E_n^{(0)}-E_n \end{vmatrix}=0$$

(7.1-82)

解方程得到体系能量的一级修正 $E_n^{(1)}=E_n-E_n^{(0)}$ 为

$$E_n^{(1)}=\pm\frac{2}{3}\varepsilon,\pm\frac{4}{3}\varepsilon,\pm\frac{2}{3}\varepsilon \tag{7.1-83}$$

看出能量 $E_n^{(0)}$ 的简并没有完全解除。再直接计算，可以得到体系的与能量一级修正式(7.1-83)相对应的正确零级近似归一化态矢量依次为[它们同时也是体系的两个电子总轨道角动量 z 分量算符 $\hat{L}_z=\hat{L}_{1z}+\hat{L}_{2z}$ 的本征矢量，相应的本征值 $\Lambda\hbar=(m_1+m_2)\hbar$ 分别为$\hbar$、0 和$-\hbar$]：

$$|\psi_{n1,2}^{(0)}\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}(|100,n11\rangle\pm|n11,100\rangle),$$

$$E_n^{(1)}=\pm\frac{2}{3}\varepsilon \text{ 及 } \Lambda=1;$$

$$|\psi_{n3,4}^{(0)}\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}(|100,n10\rangle\mp|n10,100\rangle),$$

$$E_n^{(1)}=\pm\frac{4}{3}\varepsilon \text{ 及 } \Lambda=0;$$

$$|\psi_{n5,6}^{(0)}\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}(|100,n1-1\rangle\pm|n1-1,100\rangle),$$

$$E_n^{(1)} = \pm \frac{2}{3}\varepsilon \text{ 及 } \Lambda = -1 \tag{7.1-84}$$

体系在能量一级修正 $E_n^{(1)}>0$ 的态下，两个氢原子之间具有排斥力。只有在能量一级修正值 $E_n^{(1)}<0$ 的态下，两个氢原子之间才具有吸引力。注意到式(7.1-81)$\varepsilon \propto \frac{1}{R^3}$，表明两个氢原子之间的相互作用能量与 R^3 成反比。这与两个氢原子都处于基态下由范德瓦耳斯作用相联系的情况是不同的，前者是能量一级修正的贡献，而后者是能量二级修正的贡献(其能量的一级修正值为零)。

§7.2 变　分　法

这里叙述的是瑞利-里兹变分法。它广泛地应用于求出体系束缚定态基态的近似能量和态函数，也可用于探求激发态的近似能谱和态函数。

7.2-1　薛定谔变分原理

设体系的哈密顿算符为 $\hat{H}$(不显含时间 t)，则体系束缚定态的能谱和波函数可以在一个具体表象按束缚态边界条件求解定态薛定谔方程

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle, \qquad n=0,1,2,3,\cdots \tag{7.2-1}$$

而得出。可以证明，薛定谔变分原理与上述原则等价。变分原理叙述为：记 $|\phi\rangle$ 是任一个可归一化的矢量，作泛函

$$E[\phi] = \frac{\langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle} \tag{7.2-2}$$

是实数，则使 $E[\phi]$ 取极值的(满足所要求边界条件的)$|\phi\rangle$ 都是体系哈密顿算符 $\hat{H}$ 的束缚定态本征矢量，而 $E[\phi]$ 是相应的能量本征值。事实上，将式(7.2-2)写成

$$E\langle\phi|\phi\rangle = \langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle$$

左右两边对 $|\phi\rangle$ 作变分：

$$(\delta E)<\phi|\phi>+E[<\phi|\delta\phi>+<\delta\phi|\phi>]$$
$$=<\phi|\hat{H}|\delta\phi>+<\delta\phi|\hat{H}|\phi>$$

如果 $\delta E=0$，则有

$$<\phi|\hat{H}-E|\delta\phi>+<\delta\phi|\hat{H}-E|\phi>=0$$

由于式中 $|\delta\phi>$ 和 $<\delta\phi|$ 分别是 $|\phi>$ 和 $<\phi|$ 任意微小的改变，故可以视为是独立无关的，再注意到算符 $\hat{H}$ 的厄密性及 E 是实数，于是得到（将 ϕ 改记为 ψ）

$$\hat{H}|\psi>=E|\psi>$$

这就是定态薛定谔方程式(7.2-1)。倒过来，从上面所述也可以立即看出：体系哈密顿算符 $\hat{H}$ 的束缚定态本征矢量一定使 $E[\phi]$ 式(7.2-2)取极值。

应用上述变分原理，根据具体问题在物理上的特点，首先在一个适当的表象选择数学形式比较简单、物理上也比较合理的一个矢量（例如是一个函数）ϕ 作为尝试态矢量（尝试态函数），然后由这个尝试态矢量 ϕ 给出体系的能量期望值 $E[\phi]$ 式(7.2-2)，并使 $E[\phi]$ 取极值，即可定出在已取物理限制和数学形式下的最佳尝试态矢量（最佳尝试态函数）ϕ_{opt}，用以作为体系哈密顿算符 $\hat{H}$ 的一个束缚定态本征矢量的一种近似，再可求得 $\hat{H}$ 的相应能量本征值的近似 $E[\phi_{opt}]$。

首先讨论体系的基态。可以证明，式(7.2-2)所示 $E[\phi]$ 与体系基态能量 E_0 相比较，有

$$E[\phi]=\frac{<\phi|\hat{H}|\phi>}{<\phi|\phi>}\geqslant E_0 \qquad (7.2\text{-}3)$$

事实上，若将算符 $\hat{H}$ 的正交归一化本征矢量完备组记为 $\{|\psi_n>\}$，相应的本征值谱为 $\{E_n\}$（不失一般性，假定 $\hat{H}$ 的本征值谱完全分立），其中 E_0 是体系的基态能量，E_1、E_2…分别是第一、二…激发态能量，利用 $\{|\psi_n>\}$ 的完备性表示式，有

$$\hat{H}=\sum_n \hat{H}|\psi_n><\psi_n|=\sum_n E_n|\psi_n><\psi_n|$$

和

$$E_0=\sum_n E_0|\psi_n><\psi_n|$$

故

$$\hat{H}-E_0=\sum_n (E_n-E_0)|\psi_n><\psi_n|$$

而

$$<\phi|\hat{H}-E_0|\phi>=\sum_n (E_n-E_0)|<\psi_n|\phi>|^2$$

由于基态能量 $E_0\leqslant E_n\ (n=0,1,2\cdots)$，上式右边不会小于零，有

$$<\phi|\hat{H}-E_0|\phi>\geqslant 0$$

这就得到式(7.2-3)。于是，对 $E[\phi]$式(7.2-2)作变分，使 $E[\phi]$取最小值的最佳尝试态矢量 $\phi_{opt}\equiv\phi_0$ 就是体系基态的近似态矢量，而 $E[\phi_0]$是体系基态的能量近似值。

再来讨论体系的激发态。对于体系的第 m 激发态，也要先选择一个尝试态矢量。倘若所选用的尝试态矢量 ϕ 不满足下式

$$<\phi_0|\phi>=<\phi_1|\phi>=\cdots=<\phi_{m-1}|\phi>=0 \qquad (7.2\text{-}4)$$

式中 ϕ_0、ϕ_1、…、ϕ_{m-1}是体系基态、第一、…、第 $m-1$ 激发态的最佳尝试态矢量(设它们均已归一化并且它们之间已彼此正交)，可以引入投影算符

$$\hat{P}_{m-1}=\sum_{n=0}^{m-1}|\phi_n><\phi_n| \qquad (7.2\text{-}5)$$

并且改选用新的尝试态矢量

$$|\phi'>=(\hat{1}-\hat{P}_{m-1})|\phi> \qquad (7.2\text{-}6)$$

容易验证$|\phi'>$必定满足式(7.2-4)。作泛函

$$E[\phi]=\frac{<\phi|(\hat{1}-\hat{P}_{m-1})\hat{H}(\hat{1}-\hat{P}_{m-1})|\phi>}{<\phi|\hat{1}-\hat{P}_{m-1}|\phi>} \qquad (7.2\text{-}7)$$

并使 $E[\phi]$取极值，就可以得到体系第 m 激发态的近似态矢量 $\phi'_{opt}=(\hat{1}-\hat{P}_{m-1})\phi_{opt}=\phi_m$ 和能量近似值 $E[\phi_m]$。但是必须指出，体系第 m 激发态的尝试态矢量 ϕ 即使满足正交条件式(7.2-4)，$E[\phi]$式(7.2-2)未必不小于体系第 m 激发态的真实能量 E_m。事实上，只有当所选择的尝试态矢量 ϕ 与体系基态、第一、…、$m-1$ 激发态的真

实态矢量都正交：

$$<\psi_0|\phi>=<\psi_1|\phi>=\cdots=<\psi_{n-1}|\phi>=0 \qquad (7.2\text{-}8)$$

由

$$\hat{H}=\sum_{n=0}^{\infty}E_n|\psi_n><\psi_n|$$

和

$$E_m=\sum_{n=0}^{\infty}E_m|\psi_n><\psi_n|$$

有

$$\hat{H}-E_m=\sum_{n=0}^{\infty}(E_n-E_m)|\psi_n><\psi_n|$$

故

$$<\phi|\hat{H}-E_m|\phi>=\sum_{n=0}^{\infty}(E_n-E_m)|<\psi_n|\phi>|^2$$

$$=\sum_{n=m}^{\infty}(E_n-E_m)|<\psi_n|\phi>|^2$$

式中最后一步用到式(7.2-8)，上式右边不会小于零，这样才得到

$$E[\phi]=\frac{<\phi|\hat{H}|\phi>}{<\phi|\phi>}\geqslant E_m \qquad (7.2\text{-}9)$$

以第一激发态为例。$E[\phi_1]$与体系第一激发态的真实能量E_1相比，可以证明(请读者作为一个习题自行证明)有

$$E[\phi_1]\geqslant E_1-\eta(E_1-E_0) \qquad (7.2\text{-}10)$$

其中

$$\eta=1-|<\psi_0|\phi_0>|^2 \qquad (7.2\text{-}11)$$

式中ϕ_0是体系基态的已归一化最佳尝试态矢量，而且有$<\phi_0|\phi_1>=0$。可见，η是一个在区间(0,1)内的正数。因此，不能肯定$E[\phi_1]$不小于E_1。不过，只要基态的最佳尝试态矢量ϕ_0非常好地近似于基态的真实态矢量ψ_0，则η式(7.2-11)将很小，违背关系式$E[\phi_1]\geqslant E_1$式(7.2-9)的情况就不会严重。对于体系更高的激发态，也可以作类同于上面的讨论。从这里可以看出，应用变分法近似求解体

系基态的能量和态矢量比较好，而处理激发态可能既麻烦，近似性也稍差。但是，如果体系的哈密顿算符有一定的对称性，则应用变分法处理激发态就可能方便得多，因为在这样的情况下正交性条件式(7.2-8)对于某些态会精确地满足。例如粒子在中心力场中运动的体系，高激发态与基态和某些较低激发态可能有不同的轨道角动量和宇称，则正交性条件自动满足。

7.2-2 瑞利-里兹变分方法

设在一个适当的表象(例如坐标 $\hat{q}$ 表象)给出了尝试态函数的具体函数形式，其中含有若干待定参量，称为变分参量。例如讨论体系的基态，记所选取的尝试态函数具体为如下一个函数

$$\phi(q;c_1,c_2,\cdots,c_k) \tag{7.2-12}$$

式中 q 代表体系的全部坐标，c_1、c_2、…、c_k 是 k 个变分参量。泛函 $E[\phi]$ 式(7.2-2)是诸变分参量的函数：

$$E[\phi]=\frac{\int\phi^*\hat{H}\phi\mathrm{d}q}{\int\phi^*\phi\mathrm{d}q}=E(c_1,c_2,\cdots,c_k) \tag{7.2-13}$$

应用变分原理，使 $E[\phi]$ 取最小值，有

$$\frac{\partial E(c_1,c_2,\cdots,c_k)}{\partial c_i}=0,\qquad i=1,2,\cdots,k \tag{7.2-14}$$

这就是 k 个变分参量 c_1、c_2、…、c_k 满足的方程组，求解可以得到诸最佳参量 c_1、c_2、…、c_k。再代回式(7.2-13)和式(7.2-12)，就分别得出体系基态的近似能量和态函数。

尝试态函数的一种特别有用的取法是将它由若干已知的线性独立的函数 χ_1、χ_2、…、χ_k 作线性组合来构成：

$$\phi=\sum_{i=1}^{k}c_i\chi_i(q) \tag{7.2-15}$$

式中 k 个组合系数 c_1、c_2、…、c_k 当作变分参量。代入 $E[\phi]$ 式(7.2-2)，记

$$H_{ij}=\int \chi_i^*(q)\hat{H}\chi_j(q)\mathrm{d}q \qquad (7.2\text{-}16)$$

和

$$M_{ij}=\int \chi_i^*(q)\chi_j(q)\mathrm{d}q, \qquad i,j=1,2,\cdots,k \qquad (7.2\text{-}17)$$

有

$$E[\phi]=\frac{\sum_{i}^{k}\sum_{j}^{k}c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i=1}^{k}\sum_{j=1}^{k}c_i^* c_j M_{ij}} \qquad (7.2\text{-}18)$$

改写成

$$E[\phi]\sum_{i=1}^{k}\sum_{j=1}^{k}c_i^* c_j M_{ij}=\sum_{i=1}^{k}\sum_{j=1}^{k}c_i^* c_j H_{ij}$$

再对 c_i^* 微商($i=1,2,\cdots,k$)并且要求满足式(7.2-14)$\frac{\partial E}{\partial c_i^*}=0$ ($i=1,2,\cdots,k$),有

$$\sum_{j=1}^{k}(H_{ij}-EM_{ij})c_j=0, \qquad i=1,2,\cdots,k \qquad (7.2\text{-}19)$$

这是 k 个变分参量 c_1、c_2、…、c_k 的一个线性齐次代数方程组。若要求诸变分参量不全为零,则方程组的系数行列式必须为零:

$$\det|H_{ij}-EM_{ij}|=0 \qquad (7.2\text{-}20)$$

这是关于 E 的 k 次代数方程。求解这个方程即可得到 E 的 k 个根,按其值自低至高顺序记为 E_0、E_1、…、E_{k-1}。E_0 是体系基态的能量近似值。将 E_0 代回式(7.2-19),并且利用尝试态函数式(7.2-15)的归一化条件

$$\int \phi^*(q)\phi(q)\mathrm{d}q=1,$$

则可求出 k 个变分参量的一组值 $c_1^{(0)}$、$c_2^{(0)}$、…、$c_k^{(0)}$,因而得到体系基态的最佳尝试态函数:

$$\phi_{\text{opt}}^{(0)}=\sum_{i=1}^{k}c_i^{(0)}\chi_i(q)\equiv\phi_0 \qquad (7.2\text{-}21)$$

即是基态的近似态函数。E_1、E_2、…、E_{k-1}则是体系第一、二、…、

$k-1$激发态的能量近似值。类同于上述做法可以得到体系相应激发态的近似态函数。

方程式(7.2-19)可以写成

$$\hat{H}C=E\hat{M}C \qquad (7.2\text{-}22)$$

其中 $\hat{H}$ 和 $\hat{M}$ 分别是以 $\hat{H}_{ij}$式(7.2-16)和 M_{ij}式(7.2-17)为矩阵元的 $k\times k$ 厄密方矩阵，

$$C=\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_k \end{pmatrix}$$

是 k 行一列矩阵。这个方程常称为矩阵 $\hat{H}$ 的广义本征值方程，E 和 C 分别是矩阵 $\hat{H}$ 的本征值和本征矢量。同厄密矩阵通常的本征值方程一样，可以证明：(1)厄密矩阵 $\hat{H}$ 的本征值 E 全是实数，事实上，方程式(7.2-19)系由式(7.2-2)导出，而由式(7.2-2)可以直接看出 E 是实数；(2)厄密矩阵 $\hat{H}$ 的相应于不同本征值 E 的本征矢量必定相互正交。由方程式(7.2-22)，有

$$\hat{H}C^{(l)}=E_l\hat{M}C^{(l)}$$

和

$$\hat{H}C^{(s)}=E_s\hat{M}C^{(s)}, \qquad E_s\neq E_l$$

第一式取转置共轭后右乘以 $C^{(s)}$，有

$$C^{(l)+}\hat{H}C^{(s)}=E_lC^{(l)+}\hat{M}C^{(s)}$$

第二式左乘 $C^{(l)+}$，有

$$C^{(l)+}\hat{H}C^{(s)}=E_sC^{(l)+}\hat{M}C^{(s)}$$

再两式相减，得

$$(E_l-E_s)C^{(l)+}\hat{M}C^{(s)}=0$$

由于 $E_s\neq E_l$，故得到

$$C^{(l)+}\hat{M}C^{(s)}=0$$

此即

$$<\phi_l|\phi_s>=0$$

如果方程式(7.2-20)的某个根是重根，即厄密矩阵 $\hat{H}$ 相应于这一个本征值有几个线性独立的本征矢量，则使用所谓施米特正交化方法(参见§3.1)总可以将这几个本征矢量重新组合成为相互正交的。

7.2-3 应用举例：氦原子的基态

氦原子的核外有两个电子。体系的哈密顿算符为

$$\hat{H}=\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2-\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}\right)+\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2-\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}\right)+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \tag{7.2-23}$$

式中氦原子的核电荷数 $Z=2$，μ 是电子的折合质量，$\boldsymbol{r}_1$ 和 $\boldsymbol{r}_2$ 分别是两个电子的坐标，$r_{12}=|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|$ 是两个电子之间的距离。

这里，应用变分法求出氦原子基态的近似能量值和态函数。选取尝试态函数为两个类氢离子基态归一化态函数的乘积：

$$\Phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,Z)=\psi_{100}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{100}(\boldsymbol{r}_2)=\frac{Z^3}{\pi a_\mu^3}\exp\left[-\frac{Z}{a_\mu}(r_1+r_2)\right] \tag{7.2-24}$$

假若不计入氦原子两个电子之间的静电库仑相互作用 $\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}$，则上式就是氦原子基态的态函数，式中 $Z=2$。但是，算符 $\hat{H}$ 式(7.2-23)中已经计入了实际上存在的 $\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}$ 项，于是可以合理地选取上式为尝试态函数，而将 Z 当作变分参量。显然有 $1<Z<2$，因为两个电子之间的静电库仑排斥作用等效于部分地屏蔽了核对电子的吸引作用。

尝试态函数 $\Phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,Z)$ 式(7.2-24)已经归一化，故 $E[\Phi]$ 式(7.2-2)可写为

$$E[\Phi]=\iint\Phi^*(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,Z)\hat{H}\Phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,Z)\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2$$

$$=\left(\frac{Z^3}{\pi a_\mu^3}\right)^2\iint\exp\left[-\frac{Z}{a_\mu}(r_1+r_2)\right]\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2-\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2\right.$$

$$-\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\Big]\exp\Big[-\frac{Z}{a_\mu}(r_1+r_2)\Big]\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2$$

$$=\left(\frac{Z^3}{\pi a_\mu^3}\right)^2\iint\exp\left[-\frac{Z}{a_\mu}(r_1+r_2)\right]\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2\right.$$

$$\left.-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}\right]\exp\left[-\frac{Z}{a_\mu}(r_1+r_2)\right]\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2$$

$$+\left(\frac{Z^3}{\pi a_\mu^3}\right)^2\iint\exp\left[-\frac{Z}{a_\mu}(r_1+r_2)\right]\left[\frac{(Z-2)e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}+\frac{(Z-2)e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}\right]$$

$$\cdot\exp\left[-\frac{Z}{a_\mu}(r_1+r_2)\right]\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2$$

$$+\left(\frac{Z^3}{\pi a_\mu^3}\right)^2\iint\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\exp\left[-\frac{2Z}{a_\mu}(r_1+r_2)\right]\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2 \qquad (7.2\text{-}25)$$

上式第一项为两个核电荷数为 Z 的类氢离子的基态能量之和 $-\frac{Z^2e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_\mu}$，第二项等于

$$2\frac{Z^3}{\pi a_\mu^3}\int\exp\left(-\frac{2Z}{a_\mu}r\right)\frac{(Z-2)e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\mathrm{d}\tau=\frac{2Z(Z-2)e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_\mu}$$

第三项中，$\frac{1}{r_{12}}$有数学展开式

$$\frac{1}{r_{12}}\equiv\frac{1}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}=\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}\frac{4\pi}{2l+1}\frac{r_<^l}{r_>^{l+1}}Y_{lm}(\theta_1\varphi_1)Y_{lm}^*(\theta_2\varphi_2)$$

(7.2-26)

式中 $r_>=\max(r_1,r_2)$，$r_<=\min(r_1,r_2)$。利用球谐函数的正交归一性式(3.3-57)，并且注意到 $Y_{00}(\theta,\varphi)=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$，第三项为

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{Z^3}{\pi a_\mu^3}\right)^2\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}\frac{4\pi}{2l+1}\iint\exp\left[-\frac{2Z}{a_\mu}(r_1+r_2)\right]\frac{r_<^l}{r_>^{l+1}}$$

$$\cdot 4\pi Y_{lm}(\theta_1\varphi_1)Y_{lm}^*(\theta_2\varphi_2)Y_{00}^*(\theta_1\varphi_1)Y_{00}(\theta_2\varphi_2)\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2$$

$$=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{16Z^6}{a_\mu^6}\int_0^\infty\int_0^\infty\exp\left[-\frac{2Z}{a_\mu}(r_1+r_2)\right]\frac{1}{r_>}r_1^2\mathrm{d}r_1 r_2^2\mathrm{d}r_2$$

$$=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{16Z^6}{a_\mu^6}\int_0^\infty\exp\left(-\frac{2Z}{a_\mu}r_1\right)r_1^2\mathrm{d}r_1$$

$$\cdot\left(\frac{1}{r_1}\int_0^{r_1}\exp\left(-\frac{2Z}{a_\mu}r_2\right)r_2^2\mathrm{d}r_2+\int_{r_1}^{\infty}\exp\left(-\frac{2Z}{a_\mu}r_2\right)r_2\mathrm{d}r_2\right)$$

$$=\frac{5}{8}\ \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 a_\mu}$$

因而，可得 $E[\Phi]$式(7.2-25)为

$$E[\Phi]=-\frac{Z^2e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_\mu}+\frac{2Z(Z-2)e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_\mu}+\frac{5}{8}\ \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 a_\mu}$$

$$=\left(Z^2-\frac{27}{8}Z\right)\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_\mu} \tag{7.2-27}$$

是变分参量 Z 的函数。将 $E[\Phi]$对 Z 取极值，取

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}Z}=\left(2Z-\frac{27}{8}\right)\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_\mu}=0$$

得

$$Z=\frac{27}{16}=2-\frac{5}{16} \tag{7.2-28}$$

代回式(7.2-24)和式(7.2-27)，得到氦原子基态的近似态函数和能量近似值分别为

$$\Phi_0(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\frac{1}{\pi}\left(\frac{27}{16a_\mu}\right)^3\exp\left[-\frac{27}{16a_\mu}(r_1+r_2)\right] \tag{7.2-29}$$

和

$$E_0=-\left(2-\frac{5}{16}\right)^2\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_\mu}=-77.5\ \text{电子伏特} \tag{7.2-30}$$

与实验值 $E_{0\text{实验}}=-79.0$ 电子伏特 比较，两者相当接近。

E. A. Hylleraas 改进了氦原子基态尝试态函数的取法。他选用的函数形式是

$$\Phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\mathrm{e}^{-k(r_1+r_2)}\sum_{l,m,n=0}^{N}C_{l,2m,n}(r_1+r_2)^l(r_1-r_2)^{2m}r_{12}^n \tag{7.2-31}$$

式中 k 和诸叠加系数$\{C_{l,2m,n}\}$当作变分参量。可以看出，上式的第一项($l=0,m=0,n=0$)就是上面所选取的尝试态函数式(7.2-24)。由于尝试态函数式(7.2-31)中借助于两个电子之间的

距离变量r_{12}计入了氦原子内两个电子运动的相关性，因而大大改善了应用变分法计算氦原子基态能量的精确性。按照式(7.2-31)，仅仅使用k及6个线性变分参量，所计算得到的氦原子基态能量近似值与实验精确测定值相差仅0.013电子伏特。1958年，帕克内斯(C. L. Pekeris)采用包含1078项的式(7.2-31)作为尝试态函数以计算氦原子基态的能量，得到与实验值极为一致的结果。

§7.3 氢原子光谱的精细结构

实验发现氢原子的光谱有精细结构，当用分辨本领高的仪器进行观测，发现每一条光谱线实际上都是由两条或多条谱线组成。例如，巴耳末线系的第一条光谱线(H_α线)是由五条靠得很近的谱线组成。计入氢原子内电子自旋运动与"轨道"运动的耦合作用等项，应用定态微扰论这种近似计算方法，可以求得氢原子束缚定态能级的精细结构表示式，从而可以解释氢原子以及类氢离子光谱的精细结构。

7.3-1 电子的自旋-轨道相互作用

在第四章的叙述中，氢原子及类氢离子的哈密顿算符设为

$$\hat{H}_0=\frac{\hat{\boldsymbol{P}}^2}{2\mu}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{7.3-1}$$

现在计入电子的自旋运动与"轨道"运动之间的耦合作用，即电子的自旋磁矩与电子"轨道"运动所产生的磁场之间的耦合作用：

$$\hat{H}'_{SL}=-\hat{\boldsymbol{M}}_S\cdot\hat{\boldsymbol{B}}_L \tag{7.3-2}$$

其中，电子的自旋磁矩$\hat{\boldsymbol{M}}_S$由式(6.2-13)所示，为

$$\hat{\boldsymbol{M}}_S=-\frac{e}{\mu}\hat{\boldsymbol{S}}=-g_S\frac{e}{2\mu}\hat{\boldsymbol{S}} \tag{7.3-3}$$

式中μ是电子的质量，$g_S=2$。电子"轨道"运动所产生的在电子位置处的磁场$\hat{\boldsymbol{B}}_L$可以如下求得。首先按照经典力学方法，如图7.3-1

所示。电子运动是相对于静止不动的原子核而言的，如果认定电子静止不动（取为坐标原点），则核将相对于电子运动。位于 $\boldsymbol{r}$ 点以速度 $\boldsymbol{v}$ 运动的核电荷 Ze 在坐标原点处产生的磁场为

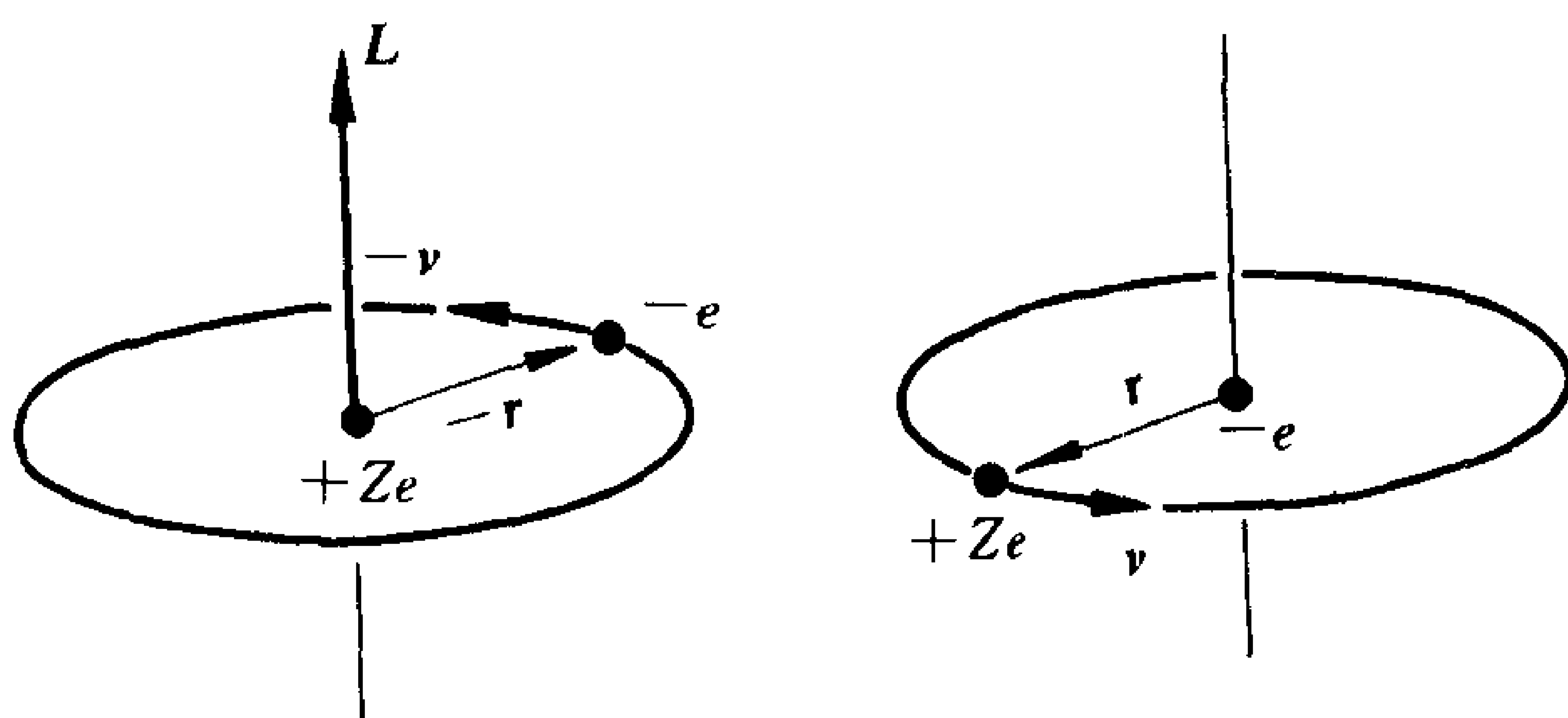


图 7.3-1　原子内电子感受到由它轨道运动产生的磁场图示说明

$$\boldsymbol{B}=\frac{\mu_0}{4\pi}\frac{Ze\boldsymbol{v}\times(-\boldsymbol{r})}{r^3}$$

但是要注意到，上面所求得的是原子核作相对运动而电子相对静止所感受到的磁感应强度，当转换到原子核静止的坐标系中，须作相对论时间差的一个修正，托马斯（L. H. Thomas）于 1926 年给出对上式的修正因子是 $\frac{1}{2}$，即上式写成

$$\boldsymbol{B}=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze}{2\mu c^2r^3}\boldsymbol{L}$$

式中 $\boldsymbol{L}=(-\boldsymbol{r})\times\mu(-\boldsymbol{v})$ 是电子的轨道角动量，另外用到 $\varepsilon_0\mu_0=\frac{1}{c^2}$。再对应到量子力学中，有

$$\hat{\boldsymbol{B}}_L=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze}{2\mu c^2r^3}\hat{\boldsymbol{L}} \tag{7.3-4}$$

代入式（7.3-2），就得到

$$\hat{H}'_{SL}=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{2\mu^2c^2r^3}\hat{\boldsymbol{S}}\cdot\hat{\boldsymbol{L}} \tag{7.3-5}$$

人们通常称它为托马斯项。电子自旋实际上是一种相对论性量子效应，狄喇克于 1928 年提出描述电子运动的相对论性量子力学波动方程后，由这个方程给出电子在恒定电磁场中情况的托马斯项表示式为

$$\hat{H}'_{SL}=\frac{1}{2\mu^2c^2}\hat{\boldsymbol{S}}\cdot[\nabla(q\phi)\times\hat{\boldsymbol{p}}] \tag{7.3-6}$$

式中 $q=-e$ 是电子的电荷量，$\hat{\boldsymbol{p}}$ 是电子的动量。若电势 ϕ 为中心力势，则有

$$\nabla\phi\times\hat{\boldsymbol{p}}=\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}r}\hat{\boldsymbol{L}}$$

于是得

$$\hat{H}'_{SL}=\frac{q}{2\mu^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}r}\hat{\boldsymbol{S}}\cdot\hat{\boldsymbol{L}} \tag{7.3-7}$$

再取　$\phi(r)=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze}{r}$，即得式(7.3-5)。

7.3-2　另外两项相对论性修正

在氢原子及类氢离子的哈密顿算符式(7.3-1)中还要加入另外两个相对论性修正项，均由狄喇克方程给出。

一项是关于电子动能的相对论性修正，为

$$\hat{H}'_K=-\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^4}{8\mu^3c^2} \tag{7.3-8}$$

它也可以由经典的相对论力学关系式：

$$E=\sqrt{c^2\boldsymbol{p}^2+\mu^2c^4}=\mu c^2\left[1+\frac{\boldsymbol{p}^2}{\mu^2c^2}\right]^{1/2}$$

$$=\mu c^2+\frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu}-\frac{\boldsymbol{p}^4}{8\mu^3c^2}+\cdots \tag{7.3-9}$$

再对应到量子力学中而直接得到。索末菲曾经于 1916 年在玻尔量子论的框架内按照相对论力学推算过氢原子的能量，故通常称 H'_K 式(7.3-8)为索末菲项。

另一项是关于电子势能的相对论性量子力学修正，为

$$\hat{H}'_P=\frac{\hbar^2}{8\mu^2c^2}\nabla^2(q\phi) \tag{7.3-10}$$

氢原子内，电子处于核电荷 Ze 的静电库仑场中，静电势 $\phi=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze}{r}$ 满足泊松方程：

$$\nabla^2\phi=-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}4\pi Ze\delta(\boldsymbol{r}) \tag{7.3-11}$$

故

$$\hat{H}'_P=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2\pi\hbar^2}{2\mu^2c^2}\delta(\boldsymbol{r}) \tag{7.3-12}$$

它称为达尔文(C. G. Darwin)项。对 $\hat{H}'_P$ 式(7.3-10)项的物理解释是：应当将电子在外电场中的势能视为时间平均值 $q\,\overline{\phi(\boldsymbol{r}+\delta\boldsymbol{r})}$，其中电子位置的起伏 $|\delta\boldsymbol{r}|\sim$ 电子的康普顿波长 $\lambda\!\!\!^{-}_c=\frac{\hbar}{\mu c}$[见式(1.4-26)]。因为倘若如此，为简单计假定电子在各个方向上的位置起伏不相关并且是球对称的，有

$$\begin{aligned}q\,\overline{\phi(\boldsymbol{r}+\delta\boldsymbol{r})}&=q\phi(\boldsymbol{r})+q\sum_{i=1}^{3}\overline{\frac{\partial\phi}{\partial x_i}\delta x_i}\\&\quad+\frac{q}{2\,!}\sum_{i,j=1}^{3}\overline{\frac{\partial^2\phi}{\partial x_i\partial x_j}\delta x_i\delta x_j}+\cdots\\&=q\phi(\boldsymbol{r})+0+\frac{q}{2\,!}\frac{(\delta\boldsymbol{r})^2}{3}\nabla^2\phi+\cdots\\&\simeq q\phi(\boldsymbol{r})+\frac{1}{6}\left(\frac{\hbar}{\mu c}\right)^2\nabla^2(q\phi)+\cdots\end{aligned} \tag{7.3-13}$$

式中就出现 $\hat{H}'_P$ 式(7.3-10)这一项。它表明，电子在外电场中会在康普顿波长的线度内颤动。这是一种相对论性量子效应，无经典对应。

7.3-3 氢原子能级的精细结构

氢原子及类氢离子的哈密顿算符现在可以写为

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}'=\left(\frac{\hat{p}^2}{2\mu}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)+(\hat{H}'_{SL}+\hat{H}'_K+\hat{H}'_P)$$

(7.3-14)

式中后三项分别由式(7.3-5)、(7.3-8)和式(7.3-12)表示，合起来当作微扰项。下面，应用非简并情况的定态微扰论来计算氢原子及类氢离子束缚定态能量至一级近似。能量的零级近似为式(4.3-4)：

$$E_n^0=-\frac{Z^2\mu e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2}=-\frac{Z^2e^2}{(4\pi\varepsilon_0)2a_\mu n^2}$$

$$=-\frac{1}{2}\mu c^2\frac{(Z\alpha)^2}{n^2},\qquad n=1,2,3,\cdots \qquad (7.3\text{-}15)$$

式中 $a_\mu=\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}$ 是经修正的玻尔半径，$\alpha=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c}\simeq\frac{1}{137}$ 是精细结构常数，$\mu c^2\simeq m_e c^2=5.11\times10^5$ 电子伏特。相应定态态矢量的零级近似记为 $|nlsjm_j\rangle$[见式(6.5-25)～(6.5-27)]。能量的一级修正按式(7.1-50)为

$$E_n^{(1)}=\langle nlsjm_j|\hat{H}'_{SL}+\hat{H}'_K+\hat{H}'_P|nlsjm_j\rangle \qquad (7.3\text{-}16)$$

上式第一项

$$\langle nlsjm_j|\hat{H}'_{SL}|nlsjm_j\rangle$$

$$=\langle nlsjm_j|\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 2\mu^2c^2r^3}\hat{\boldsymbol{S}}\cdot\hat{\boldsymbol{L}}|nlsjm_j\rangle$$

$$=\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 2\mu^2c^2}\langle nlsjm_j|\frac{1}{r^3}\,\frac{\hat{\boldsymbol{J}}^2-\hat{\boldsymbol{S}}^2-\hat{\boldsymbol{L}}^2}{2}|nlsjm_j\rangle$$

$$=\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 2\mu^2c^2}\,\frac{1}{2}\left[j(j+1)-\frac{3}{4}-l(l+1)\right]\hbar^2\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle_{nl}$$

$$=\frac{Ze^2\hbar^2}{4\pi\varepsilon_0 4\mu^2c^2}\left[j(j+1)-\frac{3}{4}-l(l+1)\right]\left(\frac{Z}{a_\mu}\right)^3\frac{1}{n^3l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)}$$

$$=\begin{cases}\pm\frac{1}{4}\mu c^2\dfrac{(Z\alpha)^4}{n^3\left(l+\frac{1}{2}\right)\left(j+\frac{1}{2}\right)}, & l\neq 0,\quad j=l\pm\frac{1}{2}\\ 0, \quad l=0,\quad j=\frac{1}{2}\end{cases}$$

(7.3-17)

与量子数 n、l 和 j 有关。式中

$$<\frac{1}{r^3}>_{nl}\equiv\int_0^\infty R_{nl}^*(r)\frac{1}{r^3}R_{nl}(r)r^2\mathrm{d}r$$

$$=\left(\frac{Z}{a_\mu}\right)^3\frac{1}{n^3l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)},\qquad l\neq 0 \qquad (7.3\text{-}18)$$

请读者自行验算。若 $l=0$，上式推演伊始就有

$$\frac{1}{r^3}\hat{\boldsymbol{S}}\cdot\hat{\boldsymbol{L}}|nlsjm_j>=0$$

$E_n^{(1)}$ 式(7.3-16)中的第二项

$$<nlsjm_j|\hat{H}_K'|nlsjm_j>=<nlsjm_j|-\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^4}{8\mu^3c^2}|nlsjm_j>$$

(7.3-19)

由算符 $\hat{H}_0$ 的本征值方程

$$\left(\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2\mu}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)|nlsjm_j>=E_n^0|nlsjm_j>$$

有

$$\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2\mu}|nlsjm_j>=\left(E_n^0+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)|nlsjm_j>$$

得

$$<nlsjm_j|\left(\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2\mu}\right)^2|nlsjm_j>=<nlsjm_j|\left(E_n^0+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)^2|nlsjm_j>$$

故式(7.3-19)为

$$<nlsjm_j|-\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^4}{8\mu^3c^2}|nlsjm_j>$$

$$=-\frac{1}{2\mu c^2}\left(E_n^{0^2}+2E_n^0\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}<\frac{1}{r}>_{nl}+\frac{Z^2e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2}<\frac{1}{r^2}>_{nl}\right)$$

$$=-\frac{1}{2\mu c^2}\left[\left(-\frac{1}{2}\mu c^2\frac{Z^2\alpha^2}{n^2}\right)^2+2\left(-\frac{1}{2}\mu c^2\frac{Z^2\alpha^2}{n^2}\right)\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z}{a_\mu n^2}\right.$$
$$\left.+\frac{Z^2e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2}\left(\frac{Z}{a_\mu}\right)^2\frac{1}{n^3(l+\frac{1}{2})}\right]$$
$$=-\frac{1}{2}\mu c^2\frac{(Z\alpha)^4}{n^3}\left[\frac{1}{l+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4n}\right] \tag{7.3-20}$$

与量子数 n 和 l 有关(与量子数 j 无关)。式中

$$<\frac{1}{r}>_{nl}\equiv\int_0^\infty R_{nl}^*(r)\frac{1}{r}R_{nl}(r)r^2\mathrm{d}r=\left(\frac{Z}{a_\mu}\right)\frac{1}{n^2} \tag{7.3-21}$$

$$<\frac{1}{r^2}>_{nl}\equiv\int_0^\infty R_{nl}^*(r)\frac{1}{r^2}R_{nl}(r)r^2\mathrm{d}r=\left(\frac{Z}{a_\mu}\right)^2\frac{1}{n^3(l+\frac{1}{2})} \tag{7.3-22}$$

请读者自行验算。

$E_n^{(1)}$ 式(7.3-16)的第三项

$$<nlsjm_j|\hat{H}'_P|nlsjm_j>=<nlsjm_j|\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2\pi\hbar^2}{2\mu^2c^2}\delta(\boldsymbol{r})|nlsjm_j>$$
$$=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2\pi\hbar^2}{2\mu^2c^2}|\psi_{nlm}(0)|^2=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2\pi\hbar^2}{2\mu^2c^2}\left(\frac{Z}{a_\mu}\right)^3\frac{1}{\pi n^3}\delta_{l0}$$
$$=\frac{1}{2}\mu c^2\frac{(Z\alpha)^4}{n^3}\delta_{l0} \tag{7.3-23}$$

与量子数 n 和 l 有关(与量子数 j 无关),并且仅当 $l=0$ 上式方不为零。式中用到氢原子及类氢离子的定态波函数 $\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})$ 式(4.2-45)在 $\boldsymbol{r}=0$ 点等于

$$\psi_{nlm}(0)=\left(\frac{Z^3}{a_\mu^3}\frac{1}{\pi n^3}\right)^{\frac{1}{2}}\delta_{l0} \tag{7.3-24}$$

这由径向函数 $R_{nl}(r)$ 式(4.2-51)可以得到。

于是,氢原子及类氢离子束缚定态能量的一级修正 $E_n^{(1)}$ 式(7.3-16)得为

$$E_{nj}^{(1)}=\frac{1}{2}\mu c^2\frac{(Z\alpha)^4}{n^3}\left[\pm\frac{1-\delta_{l0}}{2\left(l+\frac{1}{2}\right)\left(j+\frac{1}{2}\right)}-\left(\frac{1}{l+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4n}\right)+\delta_{l0}\right]$$

$$=-\frac{1}{2}\mu c^2\frac{(Z\alpha)^4}{n^3}\left(\frac{1}{j+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4n}\right)<0 \qquad (7.3\text{-}25)$$

与两个量子数 n 和 j 有关$\left(j=\begin{cases}l\pm\frac{1}{2}, & l\neq 0\\ \frac{1}{2}, l=0\end{cases}\right)$，但与量子数 l 无关。它称为能量的狄喇克修正。能量的一级近似表示为

$$E_{nj}\simeq E_n^0+E_{nj}^{(1)}$$

$$=-\frac{1}{2}\mu c^2\frac{(Z\alpha)^2}{n^2}\left[1+\frac{(Z\alpha)^2}{n^2}\left(\frac{n}{j+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4}\right)\right],$$

$$j=(n-1)+\frac{1}{2},(n-2)+\frac{1}{2},\cdots,\frac{1}{2},$$

$$(\text{因为}\quad l=n-1,n-2,\cdots,0) \qquad (7.3\text{-}26)$$

这就是氢原子及类氢离子束缚定态能级的精细结构表示式。

图 7.3-2 是氢原子能级精细结构的示意图。图 7.3-3(a)、(b)和(c)分别示出了氢原子 $n=1$、2 和 3 能级的精细结构。例如，$n=2$ 的能级实际上是由两个子能级组成。一个子能级 $2p_{3/2}$ 由量子数 $n=2$、$j=\frac{3}{2}$ 表征($l=1$)，另一个子能级 $2p_{1/2}$ 和 $2s_{1/2}$ 由量子数 $n=2$、$j=\frac{1}{2}$ 表征($l=1$ 和 $l=0$ 表征同一能级)。这两个子能级的间距

$$\Delta E_2=E_{2,3/2}-E_{2,1/2}=\frac{1}{32}\mu c^2\alpha^4$$

$$=4.53\times10^{-5}\text{电子伏特(即 }0.365\text{cm}^{-1})$$

$$(7.3\text{-}27)$$

注意到氢原子的 $n=2$ 与 $n=1$ 两个能级的间距

$$\Delta E_{2,1}^{(0)}=E_2^0-E_1^0=\frac{3}{8}\mu c^2\alpha^2=10.2\text{ 电子伏特} \qquad (7.3\text{-}28)$$

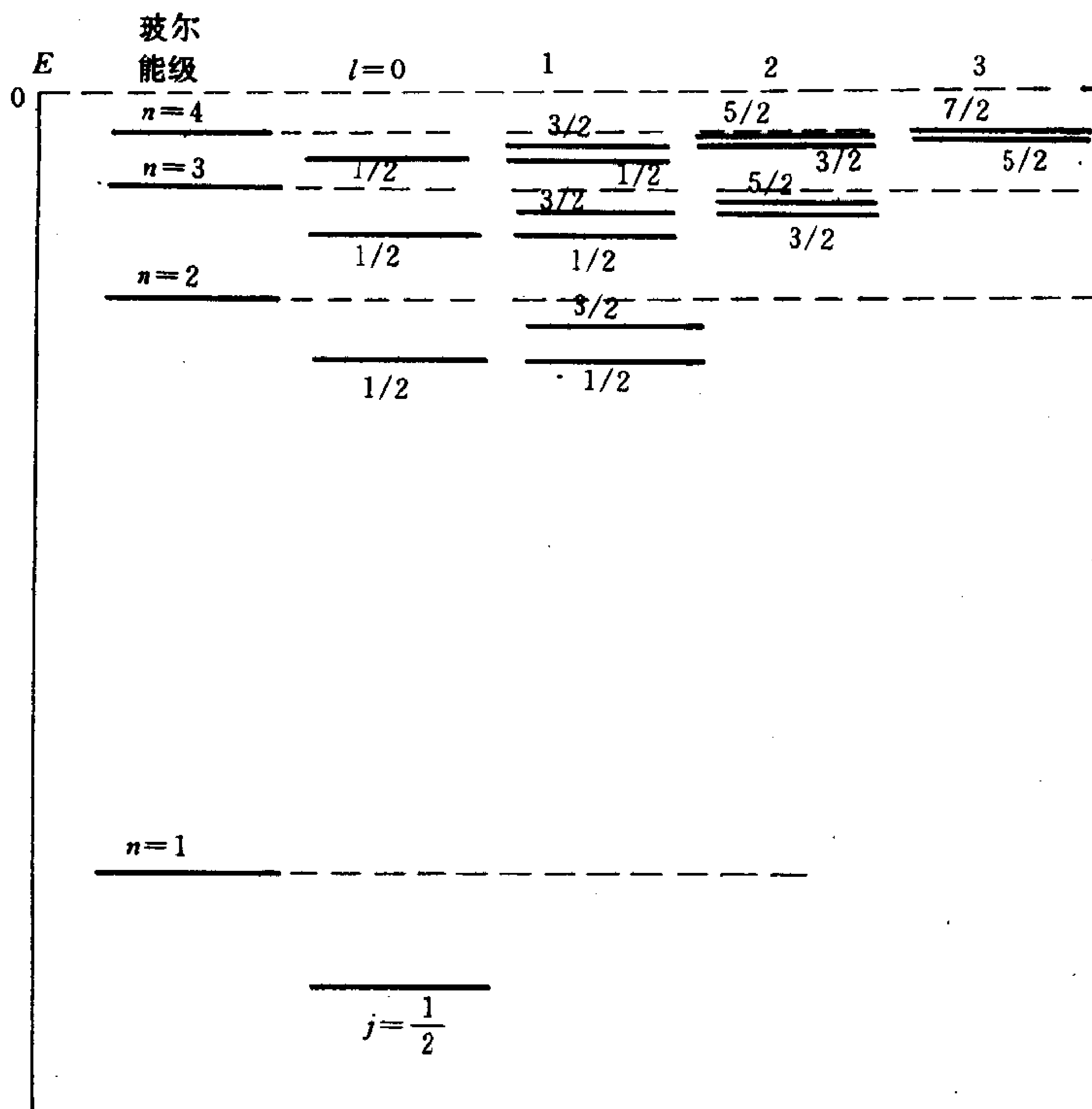


图 7.3-2 氢原子能级精细结构示意图

将上两式作比较，可看出前者远小于后者。一般地说，氢原子及类氢离子第 n 能级（$n>1$）的精细结构共 n 个子能级 E_{nj} $\left[j=(n-1)+\frac{1}{2},(n-2)+\frac{1}{2},\cdots,\frac{1}{2}\right]$中，最高的一个子能级与最低的一个子能级的间距由式(7.3-26)可得

$$\Delta E_n=E_{n,n-\frac{1}{2}}-E_{n,\frac{1}{2}}\underset{(n>1)}{=}\frac{1}{2}\mu c^2\frac{(Z\alpha)^4(n-1)}{n^4}$$

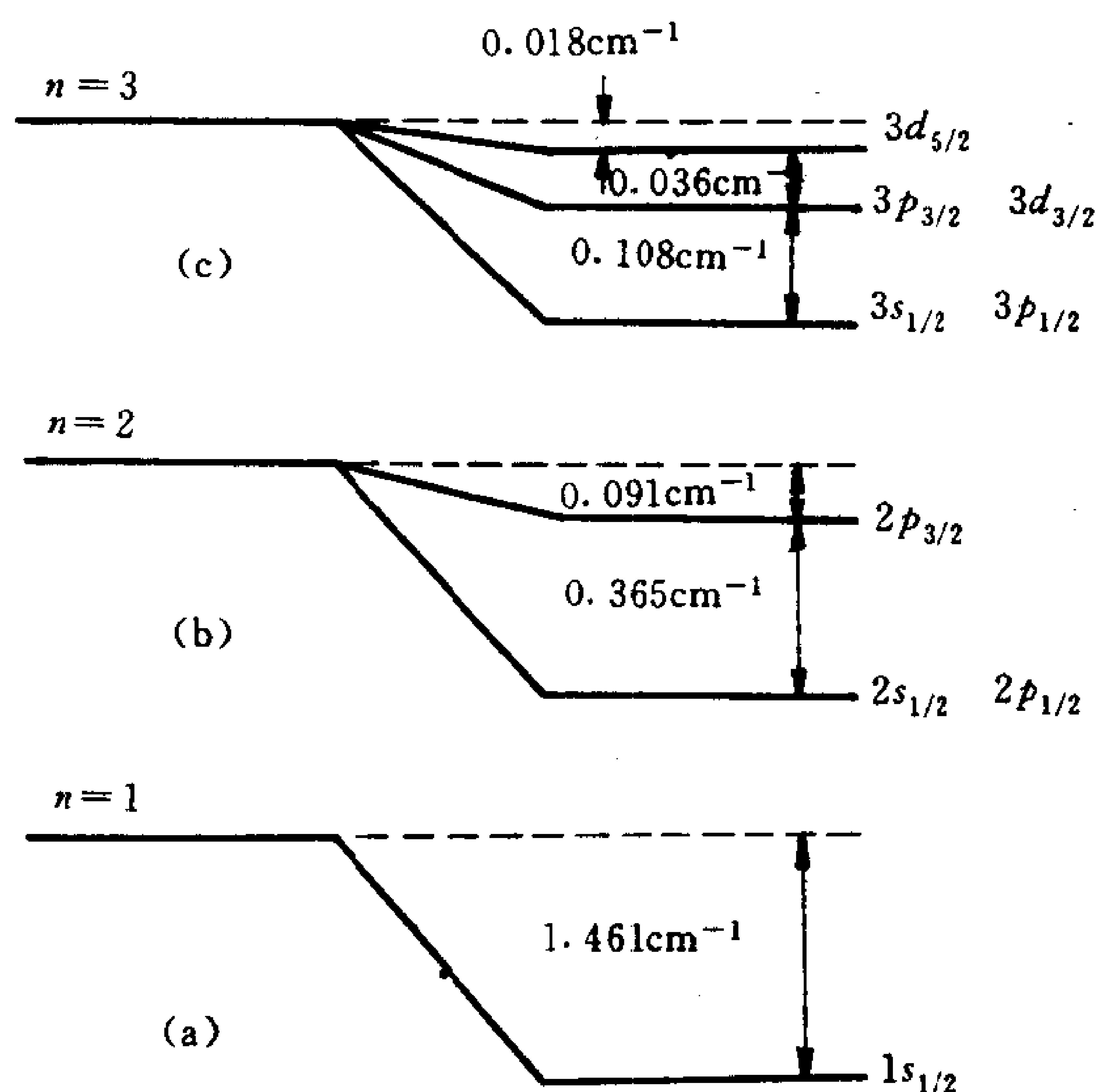


图 7.3-3　氢原子最低几个能级的精细结构

$(a)n=1$　$(b)n=2$　$(c)n=3$

$$\underset{(n\gg1)}{\simeq}\frac{1}{2}\mu c^2\,\frac{(Z\alpha)^4}{n^3} \qquad (7.3\text{-}29)$$

由此可知，两个相邻子能级的平均间距

$$\delta E\simeq\frac{1}{2}\mu c^2\,\frac{(Z\alpha)^4}{n^4}$$

$n=1$ 的能级没有精细结构分裂。第 n 和 $n-1$ 能级的间距

$$\Delta E^{(0)}_{n,n-1}=E^0_n-E^0_{n-1}\underset{(n\gg1)}{\simeq}\mu c^2\,\frac{(Z\alpha)^2}{n^3} \qquad (7.3\text{-}30)$$

式(7.3-29)和式(7.3-30)所示的大小之比～$(Z\alpha)^2$。

7.3-4　氢原子光谱的精细结构

在§4.2 中说到过，氢原子及类氢离子从能量为 E^0_n 的诸定态 $|nlmsm_s\rangle$（通常简记为 nl 态）向能量为 $E^0_{n'}$ 的诸定态 $|n'l'm'sm'_s\rangle$

（简记为 $n'l'$ 态）的跃迁，在满足电偶极辐射选择定则（在 § 10.2 中将给出证明）：

$$\Delta n \equiv n' - n \text{ 为任意整数}, \quad \Delta l \equiv l' - l = \pm 1,$$
$$\Delta m \equiv m' - m = 0, \pm 1, \quad \Delta m_s \equiv m'_s - m_s = 0 \quad (7.3\text{-}31)$$

的条件下，对应于波数为

$$\tilde{\upsilon}_{n'n} = \frac{|E^0_{n'} - E^0_n|}{hc} \quad (7.3\text{-}32)$$

的一条光谱线。

当计入能级的精细结构，则从主量子数为 n 的诸子能级 E_{nj} 相应的定态 $|nlsjm_j\rangle$（通常简记为 nl_j 态）向主量子数为 n' 的诸子能级 $E_{n'j'}$ 相应的定态 $|n'l'sj'm'_j\rangle$（简记为 $n'l'_{j'}$ 态）跃迁，在满足电偶极辐射选择定则：

$$\Delta n \text{ 为任意整数}, \quad \Delta l = \pm 1,$$
$$\Delta j = 0, \pm 1, \quad \Delta m_j = 0, \pm 1 \quad (7.3\text{-}33)$$

的条件下，所对应的一组光谱分线称为波数为 $\tilde{\upsilon}_{n'n}$ 式(7.3-32)的那一条光谱线的精细结构。

例如，np-$n's$ 光谱线由两条分线组成：$np_{3/2} - n's_{1/2}$ 和 $np_{1/2}$-$n's_{1/2}$，因此氢原子赖曼线系的每一条光谱线都是双线结构。又如，nd-$n'p$ 光谱线有三条分线：$nd_{5/2}$-$n'p_{3/2}$、$nd_{3/2}$-$n'p_{3/2}$ 和 $nd_{3/2}$-$n'p_{1/2}$。因此，氢原子巴耳末线系的每一条光谱线相应于 7 种可能的跃迁而产生 5 条波数不同的分线（因为子能级 $ns_{1/2}$ 与 $np_{1/2}$、$np_{3/2}$ 与 $nd_{3/2}$ 分别重合）。H_α 线的精细结构及其产生如图 7.3-4(a)和(b)所示。由于式(7.3-29)所示的 ΔE_n 随 n 的增大而迅速减小，故相应于两个不同主量子数 n 与 n' 的能级之间跃迁的光谱线精细结构分线间距主要由较低能级的精细结构决定，其次才是较高能级的精细结构给出的贡献。因而，氢原子巴耳末线系每一条光谱线的诸分线分成两组，一组包含两条分线是对应于较高能级向较低能级的 $2s_{1/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 子能级的跃迁，另一组有三条分线则是对应于较高能级向较低能级的 $2p_{3/2}$ 子能级的跃迁。两组分线之间波数差约为

0.3652cm^{-1}（它是子能级 $2p_{3/2}$ 与子能级 $2s_{1/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 的间距）。同理，氢原子帕邢线系的每一条光谱线由 8 条分线组成，分成三组。余此类推。

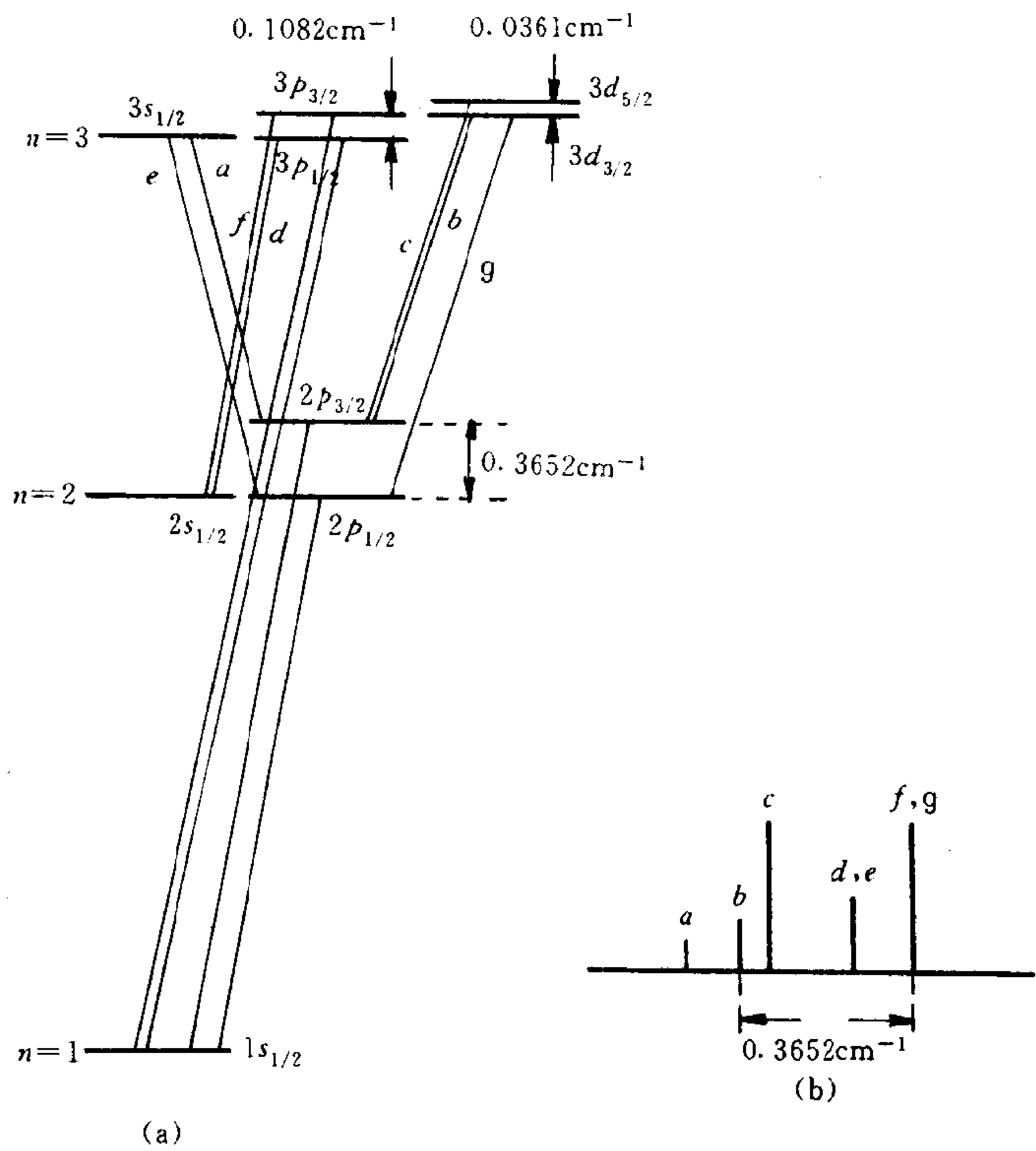


图 7.3-4 氢原子 H_α 线的精细结构

(a)精细结构的产生 (b)H_α 线的精细结构

7.3-5 兰姆位移

氢原子及类氢离子束缚定态的非相对论性能量 E_n^0 式(7.3-15)通常称为玻尔-薛定谔能级，只与主量子数 n 有关。经狄

喇克作相对论性量子力学修正后的能量 E_{nj} 式(7.3-26)与两个量子数 n 和 j 有关，但与轨道角量子数 l 无关。例如，氢原子 $n=2$ 能级的两个子能级 $2s_{1/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 重合。但是，1947 年兰姆(W. E. Lamb)和他的学生雷瑟福(R. C. Retherford)发表了精密的实验观测结果：氢原子的 $2s_{1/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 两个子能级并不重合，两者有 4.37462×10^{-6} 电子伏特(即 0.0352834cm^{-1})的间距，如图 7.3-5 所示。他们的实验装置如图 7.3-6 所示意。氢分子在 2500℃的炉中热分解成 $1s_{1/2}$ 态的氢原子，射向射频调谐共振器。在氢原子束从炉口到谐振器的途中，用电子束横向轰击使之激发到 $2s_{1/2}$、$2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 态。其中，$2p_{1/2}$ 态和 $2p_{3/2}$ 态的氢原子很快就由自发发射跃迁回到 $1s_{1/2}$ 态，而 $2s_{1/2}$ 是亚稳态，不能通过辐射跃迁回到 $1s_{1/2}$ 态(因为不满足电偶极辐射跃迁选择定则 $\Delta l=\pm1$)。于是不久后，氢原子束中只剩下亚稳态 $2s_{1/2}$ 和基态 $1s_{1/2}$ 的氢原子。当打到钨箔上，$2s_{1/2}$ 态氢原子会将激发能传递给钨箔中的电子。由于这个激发能 10.2 电子伏特大于钨的脱出功，可以将钨箔中的电子撞击出来，到达另一金属板而形成电流，由电流表 A 记录。$1s_{1/2}$ 态氢原子则不会发生上述过程。假若氢原子的 $2s_{1/2}$ 态和 $2p_{1/2}$ 态简并，它们与 $2p_{3/2}$ 态的能量间距为 0.3652cm^{-1}，则只须将共振器调谐到 $0.3652\text{cm}^{-1}\times2.998\times10^{10}\text{cm/s}=10950$ 兆赫兹，就可以使氢原子由 $2s_{1/2}$ 态激发到 $2p_{3/2}$ 态，再从 $2p_{3/2}$ 态由自发发射跃迁很快回到 $1s_{1/2}$ 态，因而电流表 A 示出的电流会减小。但是实验发现，使电流突然减小的频率比 10950 兆赫兹低 1057.77 兆赫兹，如果将共振器调谐到 1057.77 兆赫兹，电流也减小，表明使氢原子由 $2s_{1/2}$ 态受激跃迁到 $2p_{1/2}$ 态的电磁波频率也是 1057.77 兆赫兹。这说明，$2s_{1/2}$ 态的能量比 $2p_{1/2}$ 态的高出 $\dfrac{1057.77\times10^6\text{s}^{-1}}{2.998\times10^{10}\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}}=0.0353\text{cm}^{-1}$。一般地说，氢原子能级精细结构的诸子能级相对于 E_{nj} 式(7.3-26)所示而言位置有移动，$l=0$ 的子能级向上位移比较显著，$l\neq0$ 的子能级位移很不显著但也并不为零，因而子能级的位移与轨道角量

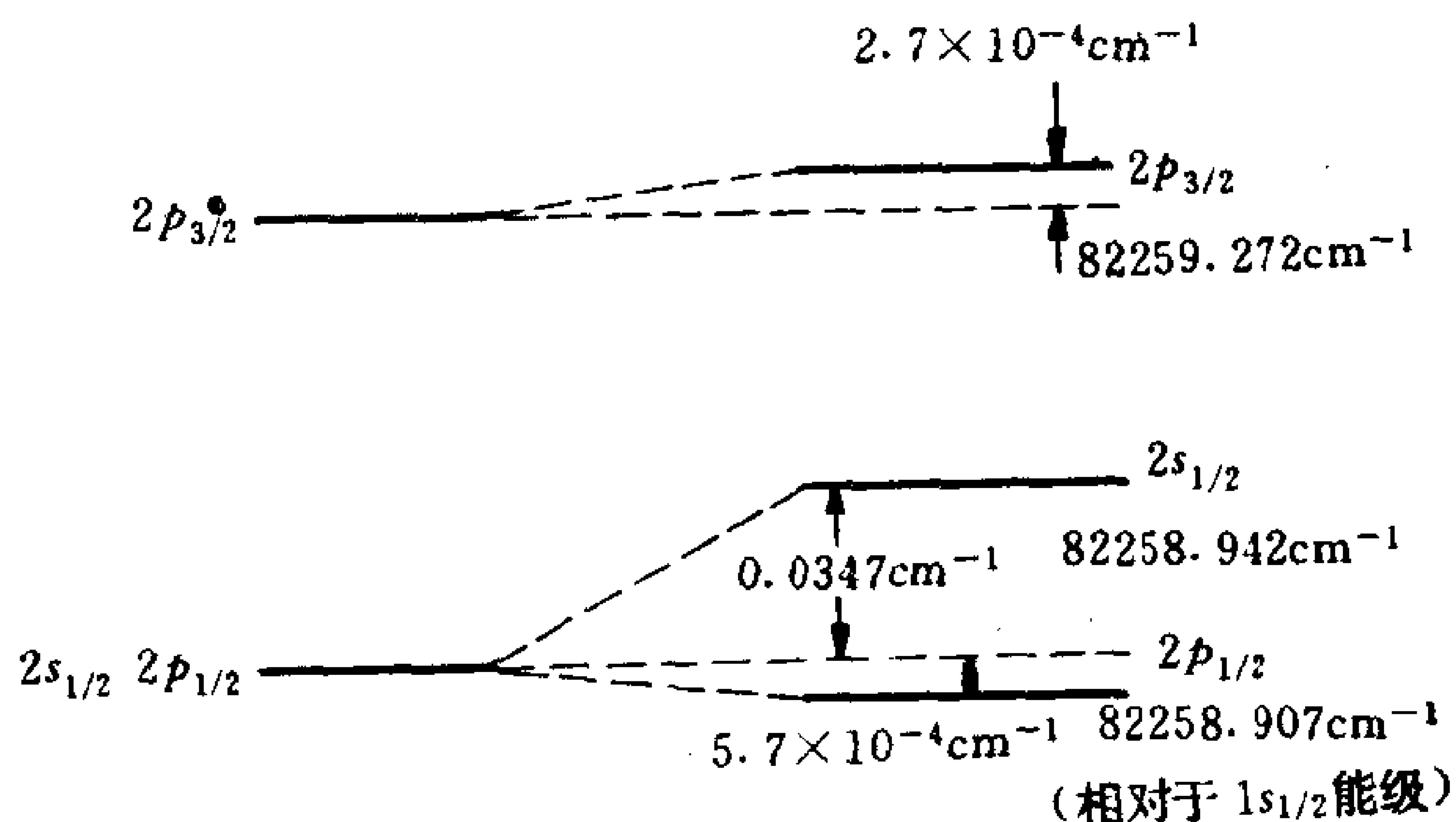


图 7.3-5　氢原子 $n=2$ 能级精细结构的兰姆位移

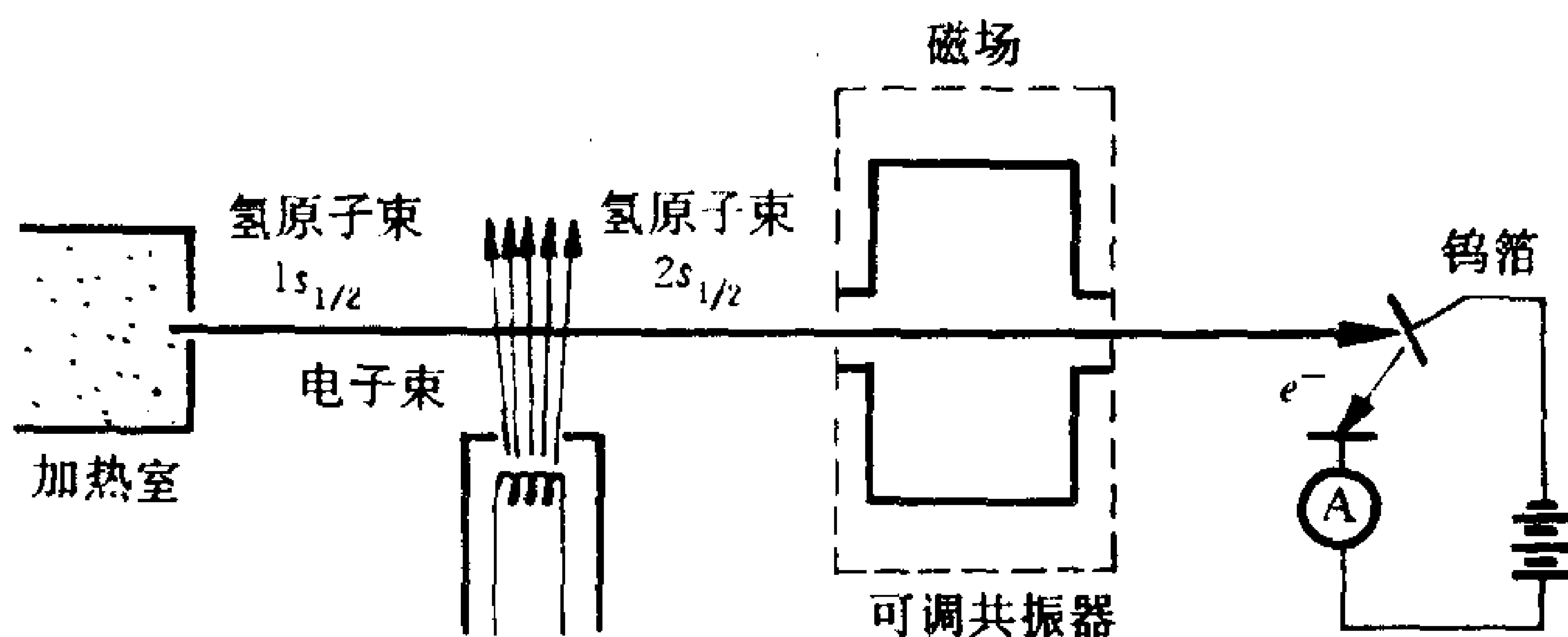


图 7.3-6　兰姆的实验装置示意图

子数 l 有关。这就称为兰姆位移。将它计入后，氢原子的光谱线有进一步的分裂。例如 H_α 线将包含七条分线，如图 7.3-7 所示（图中能级 $3p_{3/2}$和 $3d_{3/2}$之间的间距太小，已经略去不计）。

同年，库什(P. Kusch)和弗利(H. M. Foley)发表电子自旋 g_s 因子的实验观测值 2×1.001159657，与狄喇克方程指出的值 2 略有偏离，这对氢原子的能级也略有影响。这两项实验的发现暴露了

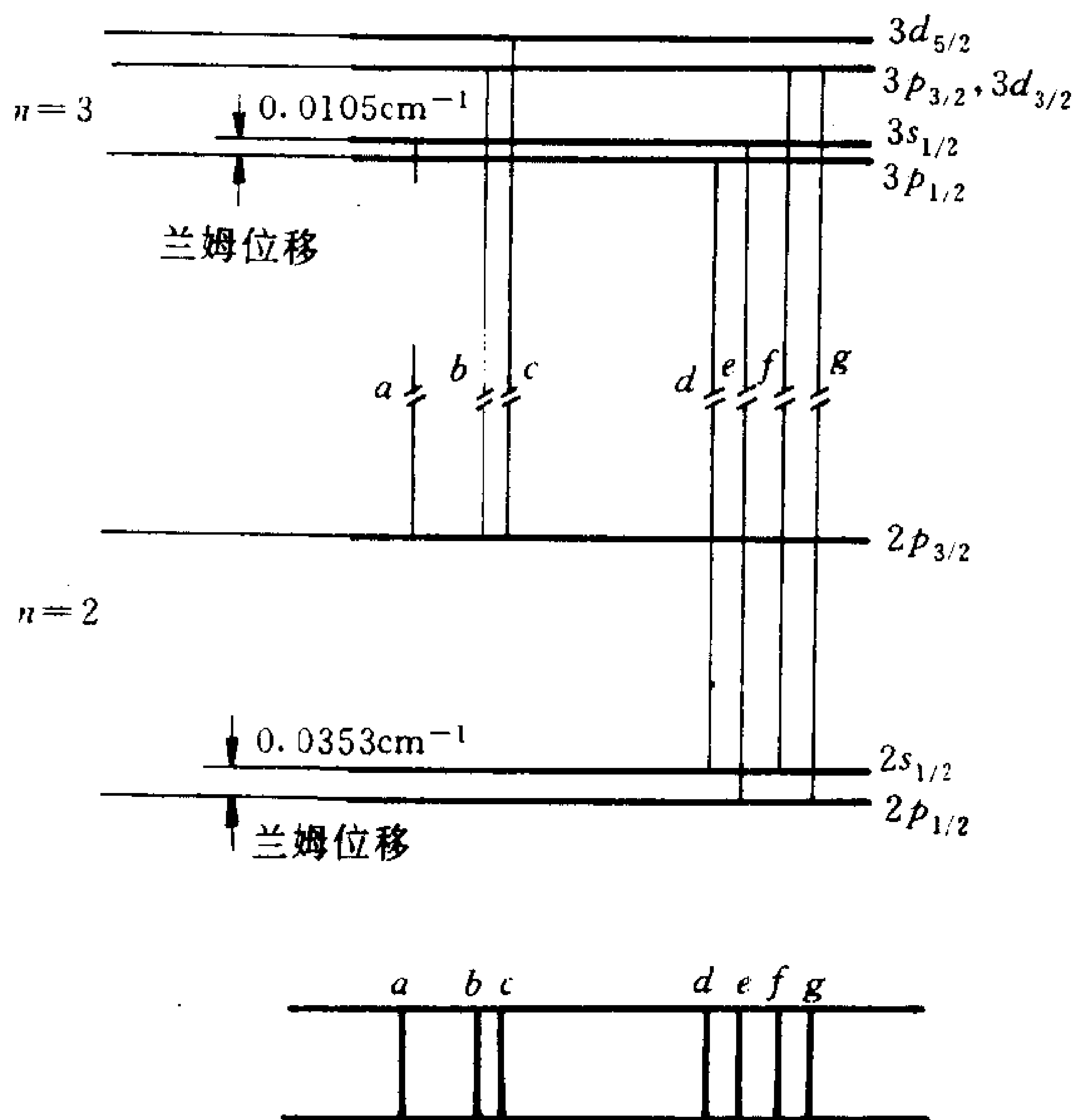


图 7.3-7　氢原子 H_α 线分裂成 7 条分线

狄喇克相对论性量子力学的不足，导致了量子电动力学的发展。按照量子电动力学得到电子自旋的 g_s 因子应为

$$g_s = 2\left[1+\frac{\alpha}{2\pi}-0.328478445\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^2+1.183(11)\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^3+\cdots\right]$$
$$=2\times 1.001159652359(282) \tag{7.3-34}$$

式中 α 是精细结构常数。

量子电动力学指出，原子能级的兰姆位移源于电磁场的真空极化和电子的自能作用。按照这个理论，电子在原子核静电场中所受的库仑力来源于电子与原子核之间交换虚光子的过程，虚光子在传播过程中会产生虚的正负电子对，它们再湮没成虚光子而被电子吸收，这种过程称为真空极化。真空极化作用中产生的正负电子对有屏蔽作用，使原子核与电子之间的直接作用稍微减弱。并

且，电子在运动过程中也会发出虚光子，然后再吸收它，这种过程称为电子的自能作用。电子自能作用会使电子运动的质量稍有增加。由于上述效应，电子在原子核的库仑场中好像一个带电的小球，有一定的弥散大小，而不是一个点粒子；电子感受到的库仑作用也就不像是一个点电荷 Ze 所产生的，而像是一个带电小球产生的，于是有与这种电荷弥散相应的附加库仑作用能量。特别是 s 态电子因为波函数在核处不为零，相应的附加库仑能量导致能级的位移就较为显著。贝特(H. A. Bethe)对于氢原子推导出 $ns_{1/2}$子能级兰姆位移的一个表示式，并且具体对 $2s_{1/2}$子能级进行了数值计算，得到这个子能级向上位移 1040 兆赫兹(即 4.30×10^{-6}电子伏特，0.0347cm^{-1})，与实验观测值非常符合。比较式(7.3-27)看出，$2s_{1/2}$这个子能级兰姆位移的大小约是 $n=2$ 能级精细结构裂距的十分之一。一般地说，$ns_{1/2}$子能级比 $np_{1/2}$子能级高出的大小约是 $np_{3/2}$与 $np_{1/2}$这两个子能级间距的十分之一，$np_{3/2}$子能级比 $nd_{3/2}$子能级高出的大小约是 $nd_{5/2}$与 $nd_{3/2}$这两个子能级间距的千分之二。系统和定量的叙述超出了本书的范围，从略。

§7.4 碱金属原子光谱的精细结构

实验发现碱金属原子的光谱也有精细结构，每一条光谱线实际上都是由两条或三条分线组成的。主线系和第二辅线系的每一条光谱线由两条分线组成，第一辅线系和柏格曼线系的每一条光谱线由三条分线组成。钠原子光谱主线系第一条光谱线(黄线)就是由波长为 5896 Å 和 5890 Å 的两条分线组成的。

类同于对氢原子的讨论，计入原子内价电子自旋-"轨道"运动耦合作用等项，应用定态微扰论，就可以求得碱金属原子束缚定态能级的精细结构表示式，从而可以解释碱金属原子光谱的精细结构。

但是，与氢原子的情况有不同，碱金属原子内价电子所处的势

场是原子实产生的场，它假定是中心场，但不是点电荷的库仑场。因此，按照§4.1的讨论，原子束缚定态能量的零级近似应记为E_{nl}^0，由两个量子数n和l表征。于是，在计及价电子的自旋-"轨道"运动相互作用[托马斯项$\hat{H}'_{SL}$式(7.3-7)]、电子动能的相对论性修正[索末菲项$\hat{H}'_K$式(7.3-8)]和电子势能的相对论性量子力学修正[达尔文项$\hat{H}'_P$式(7.3-10)]后，原子束缚定态能量的一级近似表示为

$$\begin{aligned}E_{nlj} &\simeq E_{nl}^0 + \langle nlsjm_j|\hat{H}'_K + \hat{H}'_P + \hat{H}'_{SL}|nlsjm_j\rangle \\ &= E_{nl}^0 + E_{nl}^{索} + E_{nl}^{达} + E_{nlj}^{托} = E_{nl} + E_{nlj}^{托}\end{aligned} \tag{7.4-1}$$

其中

$$\begin{aligned}E_{nl}^{索} &= \langle nlsjm_j|\hat{H}'_K|nlsjm_j\rangle \\ &= \langle nlsjm_j|-\frac{\hat{p}^4}{8\mu^3c^2}|nlsjm_j\rangle\end{aligned} \tag{7.4-2}$$

类同于在氢原子的情况下对式(7.3-19)的推导，由算符$\hat{H}_0$的本征值方程

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(r)\right]|nlsjm_j\rangle = E_{nl}^0|nlsjm_j\rangle$$

有

$$\begin{aligned}E_{nl}^{索} &= \langle nlsjm_j|-\frac{\hat{p}^4}{8\mu^3c^2}|nlsjm_j\rangle \\ &= -\frac{1}{2\mu c^2}\left[E_{nl}^{0^2} - 2E_{nl}^0\langle V(r)\rangle_{nl} + \langle V(r)^2\rangle_{nl}\right]\end{aligned} \tag{7.4-3}$$

式中$V(r)$是碱金属原子内价电子在原子实势场中的势能算符，可见$E_{nl}^{索}$与两个量子数n和l有关而与j无关。对于式(7.4-1)中的$E_{nl}^{达}$一项，有

$$\begin{aligned}E_{nl}^{达} &= \langle nlsjm_j|\hat{H}'_P|nlsjm_j\rangle \\ &= \langle nlsjm_j|\frac{\hbar^2}{8\mu^2c^2}\nabla^2V(r)|nlsjm_j\rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{8\mu^2c^2}\langle\nabla^2V(r)\rangle_{nl}\end{aligned} \tag{7.4-4}$$

也与两个量子数 n 和 l 有关而与 j 无关。因此，$E^{\text{贯}}_{nl}$ 和 $E^{\text{诱}}_{nl}$ 这两项修正都仅使得碱金属原子零级近似能级 E^0_{nl} 发生位移而没有产生分裂。式(7.4-1)中的 $E^{\text{耦}}_{nlj}$ 为

$$
\begin{aligned}
E^{\text{耦}}_{nlj} &= \langle nlsjm_j | \hat{H}'_{SL} | nlsjm_j \rangle \\
&= \langle nlsjm_j | \frac{1}{2\mu^2c^2} \frac{1}{r} \frac{\mathrm{d}V(r)}{\mathrm{d}r} \hat{\boldsymbol{S}} \cdot \hat{\boldsymbol{L}} | nlsjm_j \rangle \\
&= \frac{1}{2\mu^2c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{\mathrm{d}V(r)}{\mathrm{d}r} \right\rangle_{nl} \frac{1}{2} \left[j(j+1) - \frac{3}{4} - l(l+1) \right] \hbar^2
\end{aligned}
\tag{7.4-5}
$$

它不仅与量子数 n 和 l 有关，也与 j 有关。正是这一项使碱金属原子的能级 E^0_{nl} 有精细结构，表为 E_{nlj} 式(7.4-1)：$l=0$ 的能级是单层的能级(相应的 $j=\frac{1}{2}$，有 $E^{\text{耦}}_{nlj}=0$)；所有 $l\neq 0$ 的能级均是相应于 $j=l+\frac{1}{2}$ 和 $l-\frac{1}{2}$ 的双层能级，两个子能级的间距为

$$
\Delta E_{nl} = E_{nl,j=l+\frac{1}{2}} - E_{nl,j=l-\frac{1}{2}} = \frac{(l+\frac{1}{2})\hbar^2}{2\mu^2c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{\mathrm{d}V(r)}{\mathrm{d}r} \right\rangle_{nl}
\tag{7.4-6}
$$

进一步的探讨表明：两个子能级的间距 ΔE_{nl} 随量子数 n 值的增大而减小；对于 n 的同一个值，ΔE_{nl} 随量子数 l 值的增大而减小；另外，ΔE_{nl} 随原子序数 Z 的增大而增大(锂原子的这两个子能级的裂距就很小，不易分辨，从钠原子开始能级的分裂才比较明显)。事实上，倘若式(7.4-6)中 $V(r)$ 用氢原子及类氢离子内核的库仑势场代入，有[见式(7.3-18)]

$$
\begin{aligned}
\left\langle \frac{1}{r} \frac{\mathrm{d}V(r)}{\mathrm{d}r} \right\rangle_{nl} &= \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} \\
&= \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \left(\frac{Z}{a_\mu} \right)^3 \frac{1}{n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)}, \qquad l\neq 0
\end{aligned}
$$

现在实际上讨论的是碱金属原子，如果采用原子实的平均有效电荷数 Z^*(见§4.4 的 4.4-2 段)，则式(7.4-6)可写成

$$\Delta E_{nl}=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z^{*4}e^2\hbar^2}{2\mu^2c^2a_\mu^3n^3l(l+1)}$$
$$=\frac{1}{2}\mu c^2\frac{(Z^*\alpha)^4}{n^3l(l+1)} \tag{7.4-7}$$

式中 α 是精细结构常数，Z^* 与价电子定态的量子数 n 和 l 有关。

由此可以解释碱金属原子光谱具有的精细结构。原子从量子数为 n 和 l 的诸子能级 E_{nlj} 相应的定态 $|nlsjm_j>$（简记为 nl_j 态）向量子数为 n' 和 l' 的诸子能级 $E_{n'l'j'}$ 相应的定态 $|n'l'sj'm_j'>$（简记为 $n'l'_{j'}$ 态）跃迁，在满足电偶极辐射选择定则式(7.3-33)的条件下所对应的一组光谱分线就是波数为 $\tilde{\nu}=\frac{|E^0_{n'l'}-E^0_{nl}|}{hc}$ 这一条光谱线的精细结构。对应于双层能级与单层能级之间的跃迁，光谱线系由两条分线组成（主线系和第二辅线系的光谱线是之）。图 7.4-1 给出钠原子部分能级的精细结构图及部分光谱线的双线结构。图中光谱线标出的波长以Å为单位。由图可看出主线系第一条光谱线（D 黄线）系由 D_1 和 D_2 两条分线组成。对应于双层能级与双层能级之间的跃迁，光谱线则由三条分线组成（第一辅线系和柏格曼线系的光谱线是之）。钠原子第一辅线系第一条光谱线精细结构的形成如图 7.4-2 所示（图中谱线波长的单位为Å）。

习　题

7-1　粒子在一维无限深方势阱($0\leqslant x\leqslant a$)中运动，受到微扰作用：

(1)　$\hat{H}'=\frac{V_0}{a}(a-|2x-a|)$

(2)　$\hat{H}'=\begin{cases}V_0, & b\leqslant x\leqslant a-b\\ 0, & 0<x<b \text{ 和 } a-b<x<a\end{cases}$

求第 n 能级的一级近似表示式，以及所得结果的适用条件。

答：(1)　$E_n=\frac{\pi^2\hbar^2n^2}{2ma^2}+V_0\left[\frac{1}{2}+\frac{1+(-1)^{n-1}}{\pi^2n^2}\right]$，$n=1,2,3,\cdots$，上式适用条件：由 $|H'_{nm}|\ll|E^0_n-E^0_m|$ 有 $|V_0|\ll\frac{\pi^2\hbar^2}{ma^2}n$；(2)　$E_n=\frac{\pi^2\hbar^2n^2}{2ma^2}+\frac{V_0}{a}\left[a-2b+\frac{a}{n\pi}\sin\frac{2\pi nb}{a}\right]$，$n=1,2,3,\cdots$，上式适用条件 $|V_0|\ll\frac{\pi^2\hbar^2}{ma^2}n$

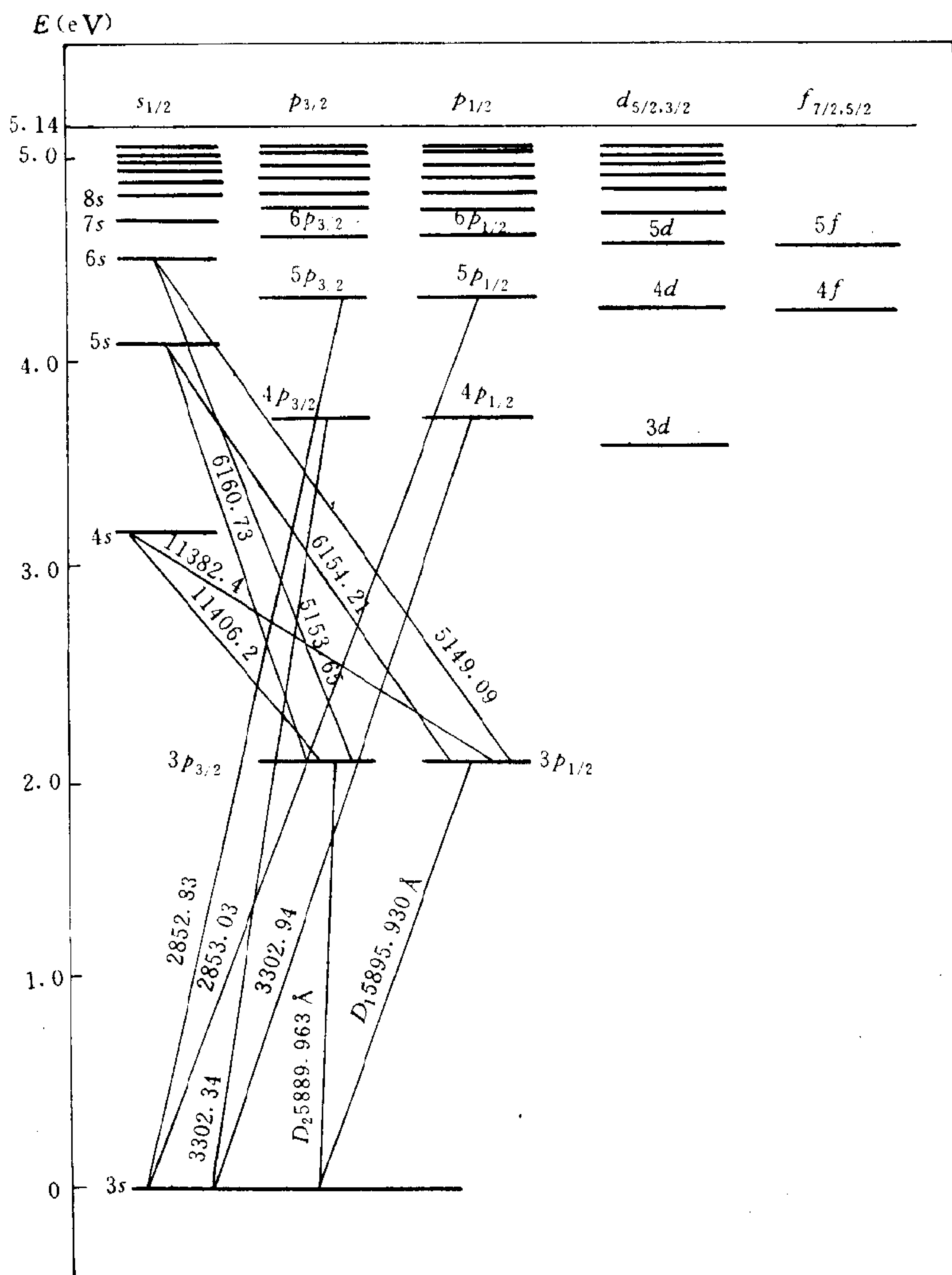


图 7.4-1 钠原子光谱线的双线结构

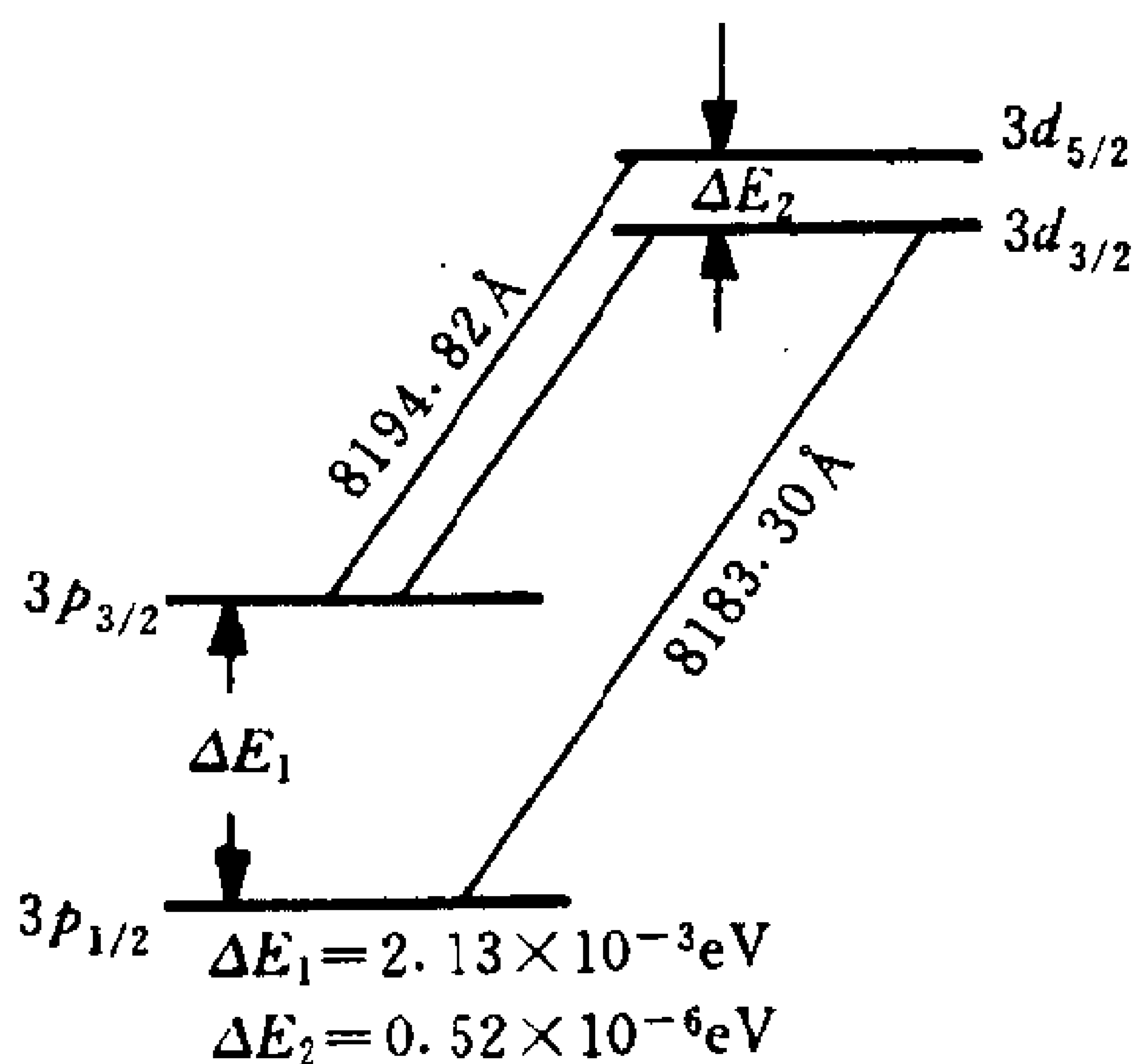


图 7.4-2 钠原子第一辅线系第一条光谱线精细结构的形成

7-2 粒子在一维无限深方势阱($0\leqslant x\leqslant a$)中运动,受到微扰作用 $\hat{H}'=\alpha\delta(x-\frac{a}{2})$。求第 n 能级的二级近似表示式,并且指出所得结果的适用条件。

答:$E_n=E_n^0+0+0$,　　当 $n=2,4,6,\cdots$

$$E_n=E_n^0+\frac{2\alpha}{a}-\frac{2m\alpha^2}{\pi^2\hbar^2n^2},\qquad n=1,3,5,\cdots$$

式中　　$E_n^0=\dfrac{\pi^2\hbar^2n^2}{2ma^2}$;

上式适用条件　$\left|\dfrac{\alpha}{a}\right|\ll\dfrac{\hbar^2}{\pi^2ma^2}n$

7-3 粒子在一维无限深方势阱($0\leqslant x\leqslant a$)中运动,受到微扰作用 $\hat{H}'=V_0\cos^2\left(\dfrac{\pi x}{a}\right)$。求

(1) 第 n 能级的二级近似表示式;

(2) 基能级的三级修正。

答:(1)第 n 能级的一级修正 $E_n^{(1)}=\begin{cases}V_0/4, & n=1\\ V_0/2, & n\geqslant2\end{cases}$

二级修正

$$E_n^{(2)}=\frac{ma^2V_0^2}{96\pi^2\hbar^2}\begin{cases}-3/2, & n=1\\ -1, & n=2\\ \dfrac{6}{n^2-1}, & n\geqslant3\end{cases}$$

(2) $$E_1^{(3)}=\frac{m^2a^4V_0^3}{1024\pi^4\hbar^4}$$

7-4　带电荷为 q 的一维谐振子置于外恒定均匀弱电场 ε 中，电场方向沿振动方向(x 轴正方向)。将振子与电场的相互作用视为微扰，求体系能级的二级近似表示式，再与精确结果作比较。

提示：可以利用厄密多项式的递推关系

$$H_{n+1}(\xi)-2\xi H_n(\xi)+2nH_{n-1}(\xi)=0$$

答：能级二级近似 $E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega+0-\frac{q^2\varepsilon^2}{2\mu\omega^2}$，$n=0,1,2,\cdots$；能级的精确表示式亦为上式。

7-5　一维谐振子若计入微扰作用 $\hat{H}'=\lambda x^2$，求能级的三级近似，并且与精确结果作比较。

答：能级的三级近似

$$E_n=\hbar\omega(n+\frac{1}{2})\left[1+\frac{\lambda}{\mu\omega^2}-\frac{1}{2}\left(\frac{\lambda}{\mu\omega^2}\right)^2+\frac{1}{2}\left(\frac{\lambda}{\mu\omega^2}\right)^3\right]$$

能级的精确解为

$$E_n=\hbar\sqrt{\frac{K+2\lambda}{\mu}}\left(n+\frac{1}{2}\right)=\hbar\sqrt{\frac{K}{\mu}}\left(1+\frac{2\lambda}{K}\right)^{1/2}\left(n+\frac{1}{2}\right)$$

$$=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)\left[1+\frac{\lambda}{\mu\omega^2}-\frac{1}{2}\left(\frac{\lambda}{\mu\omega^2}\right)^2+\frac{1}{2}\left(\frac{\lambda}{\mu\omega^2}\right)^3-\cdots\right]$$

7-6　一维谐振子若计入非简谐微扰项 $\hat{H}'=\lambda x^3$，求能级的二级近似。

答：$E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega+0-\frac{15\lambda^2}{4\hbar\omega}\left(\frac{\hbar}{\mu\omega}\right)^3\left(n^2+n+\frac{11}{30}\right)$

7-7　一维谐振子若计入非简谐微扰项 $\hat{H}'=\lambda_1x^3+\lambda_2x^4$，求体系能级的一级近似式，并具体给出基态和第一激发态能量的一级近似。

答：$E_n=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)+\frac{3\lambda_2}{4\alpha^4}[2n(n+1)+1]$，　$\alpha=\sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}$

$E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega+\frac{3\lambda_2}{4\alpha^4}$，$E_1=\frac{3}{2}\hbar\omega+\frac{15\lambda_2}{4\alpha^4}$

7-8　空间转子的转动惯量为 I，电偶极矩为 $\boldsymbol{d}$，置于外恒定均匀弱电场 ε 中，电场方向沿 z 轴。将转子与电场的相互作用视为微扰，求体系基态的能量二级近似以及电极化率。

答：$E_l^{(0)}=\frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$，　基态能量二级近似　$E_0=0+0-\frac{Id^2\varepsilon^2}{3\hbar^2}$，体系基态电极化率 $\alpha_0=\frac{2Id^2}{3\hbar^2}$

7-9　将类氢离子的核视为半径为 R($R\ll$玻尔半径 a_0)的小球，核电荷

Ze 均匀地分布在球面上。求离子基态能量的一级修正。

答：$E_1^{(1)} \simeq \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{2Z^4e^2R^2}{3a_\mu^3}$

7-10　如果不将氢原子的核视为质点，而假设核电荷的密度分布为 $\frac{e}{8\pi b^3}e^{-r/b}$，式中 $b=0.23\times10^{-15}$ 米。试求氢原子基态能量的一级修正。

答：$E_1^{(1)} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 2a_\mu}\left(\frac{4b}{a_\mu}\right)^2$，有 $\left|\frac{E_1^{(1)}}{E_1^{(0)}}\right| = \left(\frac{4b}{a_\mu}\right)^2$

7-11　体系哈密顿算符为

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix}, \quad \varepsilon_2 > \varepsilon_1$$

试求

(1)　在计及微扰作用 $\hat{H}' = \begin{pmatrix} 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & b \\ a^* & b^* & 0 \end{pmatrix}$ 后，能级的二级近似表示式；

(2)　将 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$ 严格对角化，求出 $\hat{H}$ 的精确本征值，再与(1)所得结果作比较。

答：(1)　$E_1 = \varepsilon_1, E_2 = \varepsilon_1 - \frac{|a|^2+|b|^2}{\varepsilon_2-\varepsilon_1}, E_3 = \varepsilon_2 + \frac{|a|^2+|b|^2}{\varepsilon_2-\varepsilon_1}$

(2)　$\varepsilon_1, \frac{1}{2}(\varepsilon_1+\varepsilon_2) \pm \frac{1}{2}(\varepsilon_1-\varepsilon_2)\left[1+\frac{4(|a|^2+|b|^2)}{(\varepsilon_2-\varepsilon_1)^2}\right]^{1/2}$

7-12　应用变分法求一维谐振子能量近似值：

(1)　将基态尝试波函数取为

$$\phi_0(x) = \begin{cases} A(a^2-x^2)^2, & |x| \leqslant a \\ 0, & |x| > a \end{cases}$$

式中 A 是归一化常数，a 作为变分参量，求基态能量；

(2)　将第一激发态尝试波函数取为　$\phi_1(x) = Bx\phi_0(x)$，式中 B 是归一化常数，求第一激发态能量。

答：(1)归一化因子 $A = (315/256a^9)^{1/2}, a^4 = 33\left(\frac{\hbar}{\mu\omega}\right)^2, E_0 = \sqrt{\frac{3}{11}}\hbar\omega \simeq 0.52\hbar\omega$

7-13　应用变分法，求粒子在一维势场：

(1)　$V(x) = \frac{1}{2}Kx^2$

(2)　$V(x) = Kx^4$

中运动基态的近似能量。尝试波函数取$\phi(x)=\frac{\sqrt{\alpha}}{\pi^{1/4}}e^{-\alpha^2x^2/2}$，有一维谐振子基态波函数的形式，式中$\alpha$作为变分参量。

答：(1)$E_{基}=\frac{\hbar}{2}\sqrt{\frac{K}{m}}$；(2)$E_{基}=\left(\frac{3}{4}\right)^{4/3}K^{1/3}\left(\frac{\hbar^2}{\mu}\right)^{2/3}$

7-14　粒子在库仑场$-\frac{a}{r}$中运动。

(1)　将基态尝试波函数取为$\phi_1(r)=N_1e^{-\alpha^2r^2}$，式中$N_1$是归一化常数，$\alpha$作为变分参量，求基态的近似能量；

(2)　将$2p$态尝试波函数取为$\phi_2(r)=N_2r\cos\theta e^{-\alpha^2r^2}$，式中$N_2$是归一化常数，$\alpha$作为变分参量，求$2p$态的近似能量。

答：能量精确结果为$E_n=-\frac{\mu a^2}{2\hbar^2n^2}$

(1)　$-0.42\frac{\mu a^2}{\hbar^2}$，　(2)　$-0.113\frac{\mu a^2}{\hbar^2}$

7-15　电子在被屏蔽的库仑势场$V(r)=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0r}e^{-\alpha r}$中运动。将体系基态的尝试波函数取为$\phi(r)=\left(\frac{b^3}{\pi}\right)^{1/2}e^{-br}$，有氢原子基态波函数的形式，但将$b$视为变分参量。分别取

(1)　$\alpha=\frac{1}{2a_0}$，a_0是玻尔半径

(2)　$\alpha=\frac{1}{a_0}$

(3)　$\alpha=0$

求基态的近似能量。

答：$\overline{E}=\frac{\hbar^2b^2}{2\mu}-\frac{4e^2b^3}{4\pi\varepsilon_0(\alpha+2b)^2}$

(1)　$\alpha=\frac{1}{2a_0}$：按变分法$b=0.87349/a_0$，$E_{基}=-3.985\text{eV}$

精确值　$E_{基}=-4.028\text{eV}$

(2)　$\alpha=\frac{1}{a_0}$：按变分法$b=0.50000/a_0$，$E_{基}=0$

精确值　$E_{基}=-0.279\text{eV}$

(3)　$\alpha=0$：按变分法$b=1/a_0$，$E_{基}=-13.6\text{eV}$，精确值　$E_{基}=-13.6\text{eV}$

7-16　已知氢原子s态电子与核（质子）磁矩之间的作用为$\hat{H}'=-\frac{8\pi}{3}\hat{M}_p\cdot\hat{M}_e\delta(\boldsymbol{r})$，正比于$\delta(\boldsymbol{r})$，其中$\boldsymbol{r}$是核与电子的相对坐标，故$\hat{H}'$称为费

密接触作用。式中，$\hat{M}_p = g_p \frac{e}{2M_p}\hat{S}_p$ 是质子磁矩，其中 $g_p = 5.5883$ 是质子 g 因子，M_p 是质子质量，$\hat{S}_p$ 是质子自旋算符；$\hat{M}_e = -g_s \frac{e}{2m}\hat{S}_e$ 是电子磁矩，其中 $g_s = 2$，m 是电子质量，$\hat{S}_e$ 是电子自旋算符。试求

(1) $\hat{H}'$ 所引起氢原子($Z=1$)基能级($n=1$、$l=0$、$j=\frac{1}{2}$)的超精细分裂；

(2) 子能级之间电偶极辐射跃迁所发射辐射线的波长。

答：(1) 电子自旋 $s=\frac{1}{2}$，核自旋 $I=\frac{1}{2}$，故总角量子数 $F=1$、0，有 $E(F=1)=\frac{1}{3}g_p\alpha^4\frac{m}{M_p}mc^2$，$E(F=0)=-g_p\alpha^4\frac{m}{M_p}mc^2$；

(2) $\Delta E=\frac{4}{3}g_p\alpha^4\frac{m}{M_p}mc^2=5.8843\times10^{-6}\text{eV}$，相应辐射线波长 $\lambda\simeq21\text{cm}$

7-17 氢原子 $3d$ 和 $2p$ 态若计及能级的精细结构，求 $3d\to2p$ 跃迁各条谱线的波长。

答：6561.13±0.087 Å，6561.13±0.066 Å

7-18 试由钠原子 D_1 和 D_2 双线的波长差 $\Delta\lambda=6$ Å，求：

(1) 平均有效核电荷数 Z^*；

(2) $3p$ 态电子在原子内所感受到的磁感应强度大小。

答：(1) $Z^*=3.55$；(2) 由能级精细结构间距 $\Delta E\simeq2\mu_B B$，μ_B 是玻尔磁子，得 $B\approx18$ 特斯拉。

第八章　电磁场中的运动

描述带电粒子在电磁场中运动的一个要点是引入电磁场的矢势$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)$和标势$\phi(\boldsymbol{r},t)$，并且强调电磁场具有规范不变性。量子力学描述这类体系将揭示出一些重要的量子效应。

第一节给出带电粒子在电磁场中运动的一般特点，再介绍几个典型体系以及其中出现的量子效应。第二和第三节分别说明原子在外恒定均匀磁场中和电场中所产生的效应，这里要应用近似计算方法。

§8.1　粒子在电磁场中的运动方程

8.1-1　粒子在电磁场中运动的哈密顿算符

一个质量为μ、带电荷为q的粒子在电磁场中运动，经典非相对论性力学给出体系的哈密顿函数为

$$H=\frac{(\boldsymbol{p}-q\boldsymbol{A})^2}{2\mu}+q\phi \tag{8.1-1}$$

式中：$\boldsymbol{p}$是粒子的正则动量；$\boldsymbol{A}$和ϕ分别表示电磁场的矢势和标势，它们都是实函数，与电场强度$\boldsymbol{\varepsilon}$和磁感应强度$\boldsymbol{B}$之间的关系式是

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{r},t)=-\nabla\phi(\boldsymbol{r},t)-\frac{\partial\boldsymbol{A}((\boldsymbol{r},t)}{\partial t} \tag{8.1-2}$$

和

$$B(r,t)=\nabla\times A(r,t) \tag{8.1-3}$$

并且，这里再约定采用库仑规范

$$\nabla\cdot A=0 \tag{8.1-4}$$

将式(8.1-1)对应到量子力学中，正则动量用算符表示，采用坐标表象，体系的哈密顿算符为

$$\begin{aligned}\hat{H}&=\frac{(\hat{p}-qA)^2}{2\mu}+q\phi\\&=\frac{\hat{p}^2}{2\mu}+q\phi-\frac{q}{\mu}A\cdot\hat{p}+\frac{q^2A^2}{2\mu}\\&=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+q\phi-\frac{q\hbar}{i\mu}A\cdot\nabla+\frac{q^2A^2}{2\mu}\end{aligned} \tag{8.1-5}$$

式中用到库仑规范$\nabla\cdot A=0$，故有$[A,\hat{p}]=0$。讨论电磁场恒定的情况。上式中的第一项和第二项分别是粒子的动能项和静电势能项。第三项$-\frac{q}{\mu}A\cdot\hat{p}$是粒子“轨道”运动与外磁场的耦合作用项；这是因为，若再设外磁场均匀，则可取

$$A=\frac{1}{2}B\times r \tag{8.1-6}$$

它满足$\nabla\times A=B$和$\nabla\cdot A=0$[式(8.1-3)、(8.1-4)]，有

$$\begin{aligned}-\frac{q}{\mu}A\cdot\hat{p}&=-\frac{q}{\mu}(\frac{1}{2}B\times r)\cdot\hat{p}\\&=-\frac{q}{2\mu}\hat{L}\cdot B=-\hat{M}_L\cdot B\end{aligned} \tag{8.1-7}$$

式中$\hat{L}=r\times\hat{P}$是轨道角动量算符，$\hat{M}_L=\frac{q}{2\mu}\hat{L}$是粒子的轨道磁矩〔见式(4.2—66)〕，可以看出上式表示粒子轨道磁矩与外磁场的耦合作用能。式(8.1-5)中最后一项$\frac{q^2A^2}{2\mu}$恒为正，称为逆磁项，从本节后面8.1-4段的例8.1-1和下一节8.2-5段中可以明显地看出这一项的意义。

因此，粒子在电磁场中运动，薛定谔方程在坐标表象写为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(r,t)=\left[\frac{(\hat{p}-qA)^2}{2\mu}+q\phi\right]\Psi(r,t)$$

$$= [\frac{\hat{p}}{2\mu} + q\phi - \frac{q}{\mu}\boldsymbol{A} \cdot \hat{\boldsymbol{p}} + \frac{q^2\boldsymbol{A}^2}{2\mu}]\Psi(\boldsymbol{r},t)$$

$$= [-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + q\phi - \frac{q\hbar}{i\mu}\boldsymbol{A} \cdot \nabla + \frac{q^2\boldsymbol{A}^2}{2\mu}]\Psi(\boldsymbol{r},t) \quad (8.1\text{-}8)$$

8.1-2 几率密度随时间演化及几率流密度

由方程式(8.1-8)，类同于§2.3中2.3-2段的推演，可以导出连续性方程

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla \cdot \boldsymbol{j} = 0 \quad (8.1\text{-}9)$$

表明体系的粒子数守恒。

上面方程中，$\rho(\boldsymbol{r},t) = |\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2$ 是粒子坐标的几率密度〔波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 设已经归一化〕，$\boldsymbol{j}$ 是几率流密度，其表示式按上述经具体推演得出

$$\boldsymbol{j} = -\frac{i\hbar}{2\mu}(\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*) - \frac{q}{\mu}\boldsymbol{A}\Psi^*\Psi$$

$$= \frac{1}{2\mu}[\Psi^*(\hat{\boldsymbol{p}} - q\boldsymbol{A})\Psi + \Psi(\hat{\boldsymbol{p}} - q\boldsymbol{A})^*\Psi^*]$$

$$= \mathrm{Re}\left[\Psi^* \frac{(\hat{\boldsymbol{p}} - q\boldsymbol{A})}{\mu}\Psi\right] \quad (8.1\text{-}10)$$

它事实上可以直接由式(2.3-14)将上式中 $\hat{\boldsymbol{p}}$ 代之以 $\hat{\boldsymbol{p}} - q\boldsymbol{A}$ 而得到。

8.1-3 规范不变性

如果将电磁场的矢势 $\boldsymbol{A}$ 和标势 ϕ 作如下变换（称为电磁势的规范变换）：

$$\boldsymbol{A} \longrightarrow \boldsymbol{A}' = \boldsymbol{A} + \nabla\chi(\boldsymbol{r},t) \quad (8.1\text{-}11)$$

$$\phi \longrightarrow \phi' = \phi - \frac{\partial\chi(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} \quad (8.1\text{-}12)$$

式中 $\chi(\boldsymbol{r},t)$ 是任意的一个标量实函数（若在库仑规范 $\nabla \cdot \boldsymbol{A} = 0$ 内，还要求 $\nabla^2\chi(\boldsymbol{r},t) = 0$），则电场强度 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 式(8.1-2)和磁感应强度

$\boldsymbol{B}$ 式(8.1-3)都不改变。这称为电磁场具有规范不变性。再将波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 作如下么正变换(称为波函数的局域规范变换)：

$$\Psi \longrightarrow \Psi' = \exp\left[\frac{i}{\hbar} q\chi(\boldsymbol{r},t)\right]\Psi(\boldsymbol{r},t) \qquad (8.1\text{-}13)$$

则体系的薛定谔方程式(8.1-8)在式(8.1-11)～(8.1-13)这一组规范变换下形式不变，有

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi' = \left[\frac{(\hat{\boldsymbol{p}} - q\boldsymbol{A}')^2}{2\mu} + q\phi'\right]\Psi' \qquad (8.1\text{-}14)$$

通过直接推演还可以证明，在规范变换下粒子的几率密度、几率流密度以及任一力学量的期望值都不变：

$$\rho'(\boldsymbol{r},t) = |\Psi'(\boldsymbol{r},t)|^2 = |\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2 = \rho(\boldsymbol{r},t) \qquad (8.1\text{-}15)$$

$$\begin{aligned} \boldsymbol{j}'(\boldsymbol{r},t) &= \frac{1}{2\mu}[\Psi'^*(\hat{\boldsymbol{p}} - q\boldsymbol{A}')\Psi' + \Psi'(\hat{\boldsymbol{p}} - q\boldsymbol{A}')^*\Psi'^*] \\ &= \frac{1}{2\mu}[\Psi^*(\hat{\boldsymbol{p}} - q\boldsymbol{A})\Psi + \Psi(\hat{\boldsymbol{p}} - q\boldsymbol{A})^*\Psi^*] \\ &= \boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t) \end{aligned} \qquad (8.1\text{-}16)$$

$$\begin{aligned} \overline{F} &= \int \Psi'^*(\boldsymbol{r},t)F(\boldsymbol{r},\hat{\boldsymbol{p}} - q\boldsymbol{A}')\Psi'(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau \\ &= \int \Psi^*(\boldsymbol{r},t)F(\boldsymbol{r},\hat{\boldsymbol{p}} - q\boldsymbol{A})\Psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau \end{aligned} \qquad (8.1\text{-}17)$$

请读者自行验证上述关系式，式中设 Ψ 已经归一化。因此，$\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 和 $\Psi'(\boldsymbol{r},t)$ 式(8.1-13)描述体系的同一运动状态，薛定谔方程式(8.1-8)和式(8.1-14)描述体系等价。

8.1-4 粒子在恒定均匀磁场和电场中的运动(朗道能级、量子霍尔效应和AB效应)

例 8.1-1 粒子在恒定均匀磁场中运动，设磁场方向沿 z 轴，$\boldsymbol{B} = (0,0,B)$。取 $\boldsymbol{A} = \frac{1}{2}\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{r}$，有 $\boldsymbol{A} = (-\frac{1}{2}By, \frac{1}{2}Bx, 0)$，满足 $\nabla\times\boldsymbol{A} = \boldsymbol{B}$ 及 $\nabla\cdot\boldsymbol{A} = 0$。取 $\phi\equiv 0$。由式(8.1-5)和式(8.1-7)，体系的哈密顿算符为

$$\hat{H}=\frac{1}{2\mu}(\hat{p}_x^2+\hat{p}_y^2+\hat{p}_z^2)-\frac{qB}{2\mu}\hat{L}_z+\frac{q^2B^2}{8\mu}(x^2+y^2) \quad (8.1\text{-}18)$$

式中

$$\hat{H}_0=\frac{1}{2\mu}(\hat{p}_x^2+\hat{p}_y^2)+\frac{q^2B^2}{8\mu}(x^2+y^2)$$

是 x-y 平面上二维各向同性谐振子（角频率 $\omega=\frac{|q|B}{2\mu}$）的哈密顿算符。计算其本征值：采用平面直角坐标系算得 $E_0=(n_1+\frac{1}{2}+n_2+\frac{1}{2})\hbar\omega$ $(n_1,n_2=0,1,2,3\cdots)$；采用平面极坐标系可以算得 $E_0=(2n_\rho+|m|+1)\hbar\omega$ $(n_\rho=0,1,2,\cdots,\ m=0,\pm1,\pm2,\cdots)$。并且容易证明算符 $\hat{H}_0$、$\hat{L}_z$ 和 $\hat{p}_z$ 两两对易[参见式(3.6-14)和式(3.6-18)]。故取体系的一个力学量完全集合为 $\{\hat{H}_0,\hat{L}_z,\hat{p}_z\}$，采用柱坐标系，将体系哈密顿算符 $\hat{H}$ 式(8.1-18)的本征函数选为这个力学量完全集合的共同本征函数：

$$\psi_{n_\rho m p_z}(\rho,\varphi,z)=NR_{n_\rho|m|}(\rho)\exp(im\varphi)\exp(\frac{i}{\hbar}p_z z) \quad (8.1\text{-}19)$$

式中 $R_{n_\rho|m|}(\rho)$ 是二维各向同性谐振子定态的径向函数，请读者作为一个习题自行求解，可以得到

$$R_{n_\rho|m|}(\rho)\sim\rho^{|m|}\exp(-\frac{|q|B}{4\hbar}\rho^2)F(-n_\rho,|m|+1,\frac{|q|B}{2\hbar}\rho^2) \quad (8.1\text{-}20)$$

其中 $F(\alpha,\gamma,z)$ 是合流超几何函数。算符 $\hat{H}$ 式(8.1-18)相应的能量本征值为

$$\begin{aligned}E_{n_\rho m p_z}&=(2n_\rho+|m|+1)\hbar\omega-\frac{qB}{2\mu}m\hbar+\frac{p_z^2}{2\mu}\\&=(2n_\rho+1+|m|-\frac{q}{|q|}m)\hbar\omega+\frac{p_z^2}{2\mu},\end{aligned}$$

$$\omega=\frac{|q|B}{2\mu},\quad n_\rho=0,1,2,3,\cdots,\quad m=0,\pm1,\pm2,\cdots,$$

$$-\infty<p_z<\infty \quad (8.1\text{-}21)$$

记

$$2n+1=2n_\rho+1+|m|-\frac{q}{|q|}m, \qquad n=0,1,2,3,\cdots \tag{8.1-22}$$

则 $\Psi_{n_\rho m p_z}(\rho,\varphi,z)$ 式(8.1-19)改记为 $\Psi_{nmp_z}(\rho,\varphi,z)$，式中

$$\begin{aligned} &n=0,1,2,3,\cdots, \\ &m=\begin{cases}-n,\cdots,0,+1,\cdots+\infty, & q>0, \\ -\infty,\cdots,-1,0,\cdots,n, & q<0,\end{cases} \\ &-\infty<p_z<\infty \end{aligned} \tag{8.1-23}$$

而 $E_{n_\rho m p_z}$ 式(8.1-21)可改写成

$$\begin{aligned} &E_{np_z}=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\,\omega_0+\frac{p_z^2}{2\mu}, \\ &\omega_0=\frac{|q|B}{\mu}, \qquad n=0,1,2,3,\cdots, \\ &-\infty<p_z<\infty \end{aligned} \tag{8.1-24}$$

可以看出，在垂直于磁场方向的平面上，粒子运动的能量是分立的，它称为朗道(Л. Д . Ландау)能级，是一种量子效应。这一部分能量可以视为粒子由外磁场感应产生的量子化磁矩

$$M_z=-\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{|q|\hbar}{\mu}, n=0,1,2,3\cdots \tag{8.1-25}$$

与磁场的耦合作用能。上式右边的负号表明，原来是自由的带电粒子(例如自由电子)在磁场的作用下具有逆磁性。

值得指出一点：朗道于 1930 年所作的推算中选取矢势 $\boldsymbol{A}=(-By,0,0)$，也满足 $\nabla\times\boldsymbol{A}=\boldsymbol{B}$ 及 $\nabla\cdot\boldsymbol{A}=0$。前面选取的 $\boldsymbol{A}=\left(-\frac{1}{2}By,\frac{1}{2}Bx,0\right)$ 和朗道选取的 $\boldsymbol{A}=(-By,0,0)$ 之间通过规范变换式(8.1-11)相联系，式中取 $\chi=-\frac{1}{2}Bxy$。计算体系的能量得到相同的结果(在垂直于磁场方向的 x-y 平面上，粒子的运动能量完全分立)；但是相应定态的波函数有完全不同的表示式(在 x-y 平面的一个方向上，粒子运动为平面行波态)。只须将下面例 8.1-2

中电场强度 ε 取为零，就得到朗道推算的结果。这表明，带电粒子在恒定均匀磁场中运动，由于电磁场有规范不变性，通过选取不同的矢势 A，使得就描述粒子在垂直于磁场方向的平面上运动而言可以得到不止一套定态波函数完备组。

例 8.1-2 粒子在相互垂直的恒定均匀磁场和电场中运动，设磁场方向沿 z 轴，$\boldsymbol{B}=(0,0,B)$，电场方向沿 y 轴，$\boldsymbol{\varepsilon}=(0,\varepsilon,0)$。取 $A=(-By,0,0)$。规定坐标原点处 $\phi=0$。由式(8.1-5)，体系的哈密顿算符为

$$\hat{H}=\frac{1}{2\mu}[(\hat{p}_x+qBy)^2+\hat{p}_y^2+\hat{p}_z^2]-q\varepsilon y$$
$$=\frac{\hat{p}_x^2}{2\mu}+\left[\frac{\hat{p}_y^2}{2\mu}+\frac{q^2B^2}{2\mu}(y-\hat{y}_0)^2-\frac{q^2B^2}{2\mu}\hat{y}_0^2\right]+\frac{\hat{p}_z^2}{2\mu} \tag{8.1-26}$$

式中

$$\hat{y}_0=-\frac{\hat{p}_x}{qB}+\frac{\mu\varepsilon}{qB^2} \tag{8.1-27}$$

由于显然有

$$[\hat{p}_x,\hat{H}]=[\hat{p}_z,\hat{H}]=0,\quad [\hat{p}_y,\hat{H}]\neq 0 \tag{8.1-28}$$

取体系的一个力学量完全集合为 $\{\hat{H},\hat{p}_x,\hat{p}_z\}$，采用直角坐标系，将体系哈密顿算符 $\hat{H}$ 式(8.1-26)的本征函数选为这个力学量完全集合的共同本征函数：

$$\psi_{np_xp_z}(x,y,z)=N\phi_n(y)\exp\left[\frac{i}{\hbar}(p_xx+p_zz)\right] \tag{8.1-29}$$

代入算符 $\hat{H}$ 的本征值方程。记算符 $\hat{y}_0$ 式(8.1-27)的本征值为

$$y_0=-\frac{p_x}{qB}+\frac{\mu\varepsilon}{qB^2} \tag{8.1-30}$$

有

$$\left[\frac{\hat{p}_y^2}{2\mu}+\frac{q^2B^2}{2\mu}(y-y_0)^2\right]\phi_n(y)=\left[E-\frac{p_x^2}{2\mu}-\frac{p_z^2}{2\mu}+\frac{q^2B^2}{2\mu}y_0^2\right]\phi_n(y) \tag{8.1-31}$$

这是一维谐振子（角频率 $\omega_0=\frac{|q|B}{\mu}$）哈密顿算符的本征值方程。故

$$\phi_n(y)=N_n\exp\left[-\frac{1}{2}\alpha^2(y-y_0)^2\right]H_n[\alpha(y-y_0)],$$

$$n=0,1,2,\cdots \qquad (8.1\text{-}32)$$

式中 $\alpha=(\frac{\mu\omega_0}{\hbar})^{1/2}=(\frac{|q|B}{\hbar})^{1/2}$。于是，得到体系定态能量为

$$E_{np_xp_z}=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega_0-\frac{q^2B^2}{2\mu}(-\frac{p_x}{qB}+\frac{\mu\varepsilon}{qB^2})^2+\frac{p_x^2+p_z^2}{2\mu}$$

$$=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega_0-\frac{\mu\varepsilon^2}{2B^2}+\frac{\varepsilon}{B}p_x+\frac{p_z^2}{2\mu},$$

$$\omega_o=\frac{|q|B}{\mu}, \qquad n=0,1,2,\cdots,$$

$$-\infty<p_x,p_z<\infty \qquad (8.1\text{-}33)$$

相应的波函数为

$$\psi_{np_xp_z}(x,y,z)=N\exp\left[-\frac{|q|B}{2\hbar}(y-y_0)^2\right]H_n\left[(\frac{|q|B}{\hbar})^{1/2}(y-y_0)\right]$$

$$\cdot\exp\left[\frac{i}{\hbar}(p_xx+p_zz)\right] \qquad (8.1\text{-}34)$$

这表明：带电粒子在定态下沿电场方向的运动是简谐振动，振动能量是量子化的；而在与电场垂直的方向上是自由运动，处于平面行波状态，形成连续稳定的几率密度流，即不论电磁场的强弱和粒子质量、能量的大小，电流一律偏转得与电场垂直。现今，有人应用这个物理结果于二维电子体系解释了量子霍尔（E. H. Hall）效应——冯·克利青（Klaus von Klitzing）于 1980 年在极低温及强磁场的条件下实验发现了这个效应。

例 8.1-3 粒子的运动假定限制在两个有一定高度的圆柱面之间，即 $a\leqslant\rho\leqslant b$，$-d\leqslant z\leqslant d$。设在粒子运动的空间区域外 $0<\rho<a$ 处有磁场，内部 $a\leqslant\rho\leqslant b$ 处磁感应强度完全为零。如图 8.1-1所示。采用柱坐标系描写，矢势取为

$$\boldsymbol{A}=(A_\rho,A_\varphi,A_z)=(0,\frac{\Phi}{2\pi\rho},0)$$

满足$\nabla \times \boldsymbol{A}=\boldsymbol{B}=0$及$\nabla \cdot \boldsymbol{A}=0$，式中

$$\Phi = \iint_S \boldsymbol{B} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S} = \iint_S (\nabla \times \boldsymbol{A}) \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S} = \oint_C \boldsymbol{A} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l} = \oint_C \frac{\Phi}{2\pi\rho}\rho \mathrm{d}\varphi \tag{8.1-35}$$

是磁通量，C 表示绕内圆柱面的一条封闭曲线，S 表示以 C 为周边的曲面。

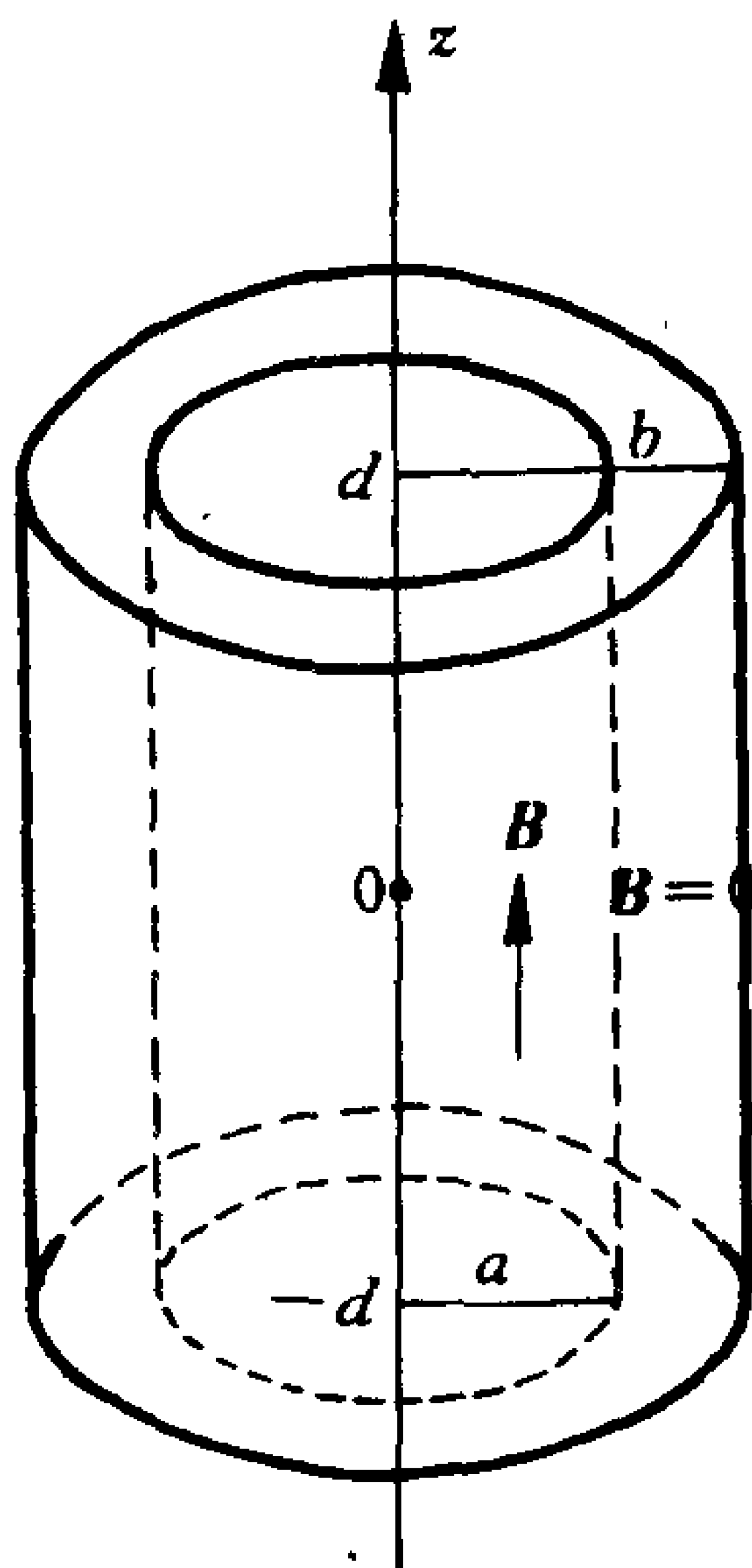


图 8.1-1　例 8.1-3 之图示

由式(8.1-5)，体系的哈密顿算符为

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2-\frac{q}{\mu}\frac{\Phi}{2\pi\rho^2}\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}+\frac{q^2\Phi^2}{8\pi^2\mu\rho^2} \tag{8.1-36}$$

式中

$$\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2} \tag{8.1-37}$$

算符 $\hat{H}$ 的本征函数可以写为

$$\psi_{nmk}(\rho,\varphi,z)=NR_{nmk}(\rho)\mathrm{e}^{im\varphi}\cdot\sin\frac{k\pi(z+d)}{2d},$$

$$n=1,2,3,\cdots,\qquad m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\qquad k=1,2,3,\cdots,$$

$$a\leqslant\rho\leqslant b,\qquad -d\leqslant z\leqslant d \tag{8.1-38}$$

其中，径向函数 $R_{nmk}(\rho)$ 满足方程

$$\frac{\mathrm{d}^2R}{\mathrm{d}\rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}\rho}+\left[\frac{2\mu E}{\hbar^2}-\left(\frac{k\pi}{2d}\right)^2-\frac{(m-F)^2}{\rho^2}\right]R=0,$$

$$a\leqslant\rho\leqslant b \tag{8.1-39}$$

式中 $F=\frac{q\Phi}{2\pi\hbar}$，$E_{nmk}$是体系定态的能量。

方程的解是贝塞尔(F. W. Bessel)函数。这个方程表明，体系定态的能量 E_{nmk}和径向函数 $R_{nmk}(\rho)$均与 F 有关，因而依赖于磁通量 Φ。事实上，若将上面问题简化，设粒子在垂直于 z 轴的一个平

面上以固定的半径 $R(R>a)$ 绕原点转动(平面转子)，则由方程式(8.1-39)可以直接得到体系的能量

$$E_m=\frac{\hbar^2}{2\mu R^2}(m-\frac{q\Phi}{2\pi\hbar})^2, \qquad m=0,\pm1,\pm2,\cdots \quad (8.1\text{-}40)$$

由此可见，E_m 与 Φ 有关。这揭示出，虽然在粒子运动的空间区域内磁感应强度完全为零而只有矢势，但是粒子的运动仍然受到分布在粒子运动空间区域外的磁场影响，电磁场具有非局域的空间整体性质；或者换句话说，电磁场的矢势(和标势)本身就是物理上有意义的量，会直接产生可观测的物理效应，然而这些物理效应又是具有规范不变性的。这称为阿哈罗诺夫(Y. Aharonov))-玻姆(D. Bohm)效应(1959 年)，简称 AB 效应，是一种量子效应。基于 AB 效应制成的量子电子器件现已越来越受到重视。

8.1-5 超导现象(零电阻现象和迈斯纳效应)

金属中的传导电子气体通过与振动的晶格点阵相互作用，使得费密面附近的两个动量和自旋都反向的电子之间有微弱的有效吸引力，在极低的温度下可以形成束缚的电子对。电子对是复合的玻色子，因而在低温下的金属中可以有大量的电子对处于能量最低的状态，形成宏观的电子对波，产生宏观的电流，就呈现出超导现象。超导电流是以电子对为载流子的。

设电子对的运动状态波函数为 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$。由于有大量的电子对处于这样的同一个状态，故 $\Psi^*\Psi\propto$ 电子对数密度 $\rho(\boldsymbol{r},t)>0$，可以令

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=\sqrt{\rho(\boldsymbol{r},t)}\,e^{\frac{i}{\hbar}S(\boldsymbol{r},t)} \quad (8.1\text{-}41)$$

代入电子对在电磁场中的薛定谔方程式(8.1-8)，使方程两边的虚部与实部分别相等，得上式中的 $\rho(\boldsymbol{r},t)$ 和 $S(\boldsymbol{r},t)$ 满足的方程组

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla\cdot\boldsymbol{j}=0 \quad (8.1\text{-}42)$$

和

$$\frac{\partial S}{\partial t}=-\frac{1}{2\mu}(\nabla S+2eA)^2+2e\phi+\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\sqrt{\rho}}\nabla^2\sqrt{\rho} \quad (8.1\text{-}43)$$

其中 μ 是电子对的质量。式(8.1-42)就是连续性方程，j 是电子对流密度，由上面具体的推导可得到〔或者直接将式(8.1-41)代入式(8.1-10)〕

$$j=\frac{1}{\mu}\rho(\nabla S+2eA) \quad (8.1\text{-}44)$$

它表明，可以引进速度函数

$$v=\frac{1}{\mu}(\nabla S+2eA) \quad (8.1\text{-}45)$$

有

$$j=\rho v \quad (8.1\text{-}46)$$

电子对的运动可以视为密度场为 $\rho(r,t)$、速度场为 $v(r,t)$ 的流体的流动。由式(8.1-45)得

$$\nabla S=\mu v-2eA \quad (8.1\text{-}47)$$

上式右边是电子对的正则动量，因此 S 可解释为电子对的动量势。式(8.1-43)是电子对的哈密顿-雅可比方程，与经典的相应方程比较，多出一项量子势$\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\sqrt{\rho}}\nabla^2\sqrt{\rho}$。方程组式(8.1-42)和式(8.1-43)是由薛定谔方程式(8.1-8)出发推得的，而与宏观的流体力学方程相似。探求超导的问题，原则上可以由这组流体力学方程联同电磁场的麦克斯韦方程组求解而得出结果。

下面就按以上所述来解释两个基本的超导现象。

1. 零电阻现象

将式(8.1-44)两边对时间微商，设电子对数密度 ρ 为常量，再利用方程式(8.1-43)和式(8.1-2)，有

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}(-2ej)&=-\frac{2e\rho}{\mu}\left(\nabla\frac{\partial S}{\partial t}+2e\frac{\partial A}{\partial t}\right)\\&=\frac{4e^2\rho}{\mu}\varepsilon+\frac{e\rho}{\mu^2}\nabla(\nabla S+2eA)^2\end{aligned}$$

$$= \frac{4e^2\rho}{\mu}\boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2e\rho}(-2e\boldsymbol{j})\nabla\cdot(-2e\boldsymbol{j}) \tag{8.1-48}$$

这是关于电流密度 $-2e\boldsymbol{j}$ 的一个非线性方程，简化成线性方程，为

$$\frac{\partial}{\partial t}(-2e\boldsymbol{j}) = \frac{4e^2\rho}{\mu}\boldsymbol{\varepsilon} \tag{8.1-49}$$

这与欧姆定律表示式完全不同，称为伦敦(F. London 和 H. London)第一方程。它表明，在稳恒情况下超导体内电场强度恒为零，维持电流密度 $-2e\boldsymbol{j}$ 而无需电场，这就是无电阻性。

2. 迈斯纳(W. Meissner)效应

迈斯纳于 1933 年发现超导体同时是理想的逆磁体，磁力线不能穿入，超导体内磁场恒为零，即使是将正常态金属置于磁场中，然后降低温度使它变为超导态，稳定后它也会将磁力线排斥出体外。这个现象可以如下解释。

将式(8.1-44)两边取旋度，设电子对数密度 ρ 为常量，再利用 $\nabla\times\nabla S\equiv 0$ 以及式(8.1-3)，有

$$\nabla\times(-2e\boldsymbol{j}) = -\frac{4e^2\rho}{\mu}\boldsymbol{B} \tag{8.1-50}$$

称为伦敦第二方程。又将麦克斯韦方程

$$\nabla\times\boldsymbol{H} = \frac{\partial\boldsymbol{D}}{\partial t} - 2e\boldsymbol{j} \tag{8.1-51}$$

两边取旋度，注意到

$$\boldsymbol{H} = \frac{1}{\mu_0}\boldsymbol{B},\quad \boldsymbol{D} = \varepsilon_0\boldsymbol{\varepsilon},\quad \varepsilon_0\mu_0 = \frac{1}{c^2} \tag{8.1-52}$$

并且利用

$$\nabla\cdot\boldsymbol{B} = 0 \tag{8.1-53}$$

有 $\nabla\times(\nabla\times\boldsymbol{B}) = -\nabla^2\boldsymbol{B}$，以及

$$\nabla\times\boldsymbol{\varepsilon} = -\frac{\partial\boldsymbol{B}}{\partial t} \tag{8.1-54}$$

得

$$\nabla\times(-2e\boldsymbol{j}) = \nabla\times(\nabla\times\boldsymbol{H}) - \frac{\partial}{\partial t}(\nabla\times\boldsymbol{D})$$

$$=-\frac{1}{\mu_0}\nabla^2\boldsymbol{B}+\varepsilon_0\frac{\partial^2\boldsymbol{B}}{\partial t^2} \tag{8.1-55}$$

将上式与方程式(8.1-50)联立，有

$$\nabla^2\boldsymbol{B}=\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\boldsymbol{B}}{\partial t^2}+\frac{4e^2\rho\mu_0}{\mu}\boldsymbol{B} \tag{8.1-56}$$

对于稳恒情况，得到

$$\nabla^2\boldsymbol{B}=\frac{1}{\lambda^2}\boldsymbol{B} \tag{8.1-57}$$

式中

$$\lambda=\left(\frac{\mu}{4e^2\rho\mu_0}\right)^{1/2} \tag{8.1-58}$$

例如，在一维情况下，将坐标原点定在超导体表面上，取垂直于表面指向超导体内部的方向为 x 轴方向，则方程式(8.1-57)的解应为

$$B(x)=B(0)\mathrm{e}^{-x/\lambda} \tag{8.1-59}$$

可见 λ 表征磁场在超导体内的透入深度。现在来估算 λ 的大小。电子对的质量 μ 是电子质量 m_e 的两倍，利用电子经典半径 r_c 的定义式(1.2-19)，有

$$\mu c^2=2m_ec^2=\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_c}=\frac{\mu_0c^2e^2}{2\pi r_c}$$

又设金属中单位体积内自由电子数为 N，则 $\rho=\frac{N}{2}$，故由式(8.1-58)得

$$\lambda=[4\pi Nr_c]^{-1/2} \tag{8.1-60}$$

将 $\rho=\frac{N}{2}$ 估计为 1×10^{28} 米$^{-3}$，$r_c=2.8\times10^{-15}$ 米[见式(1.2-20)]，得到 $\lambda\simeq4\times10^{-8}$ 米。表明除表面附近的极薄层外，超导体内确实没有磁场。实验也证实存在磁场透入效应，透入深度的数量级一般来说与上述估计相一致。

类似地，还可以解释另外一些超导现象，例如磁通量量子化和约瑟夫森(B. D. Josephson)效应等，这里不予赘述。

8.1-6 电子在电磁场中运动计入自旋和相对论性修正后的哈密顿算符

电子在电磁场中运动若再计入自旋和相对论性修正，则式(8.1-5)中还要加进电子自旋磁矩[见式(6.2-13)]与外磁场的耦合项：

$$\hat{H}'_{S\text{-}B} = -\hat{\boldsymbol{M}}_S \cdot \boldsymbol{B} = -g_s \frac{q}{2\mu}\hat{\boldsymbol{S}} \cdot \boldsymbol{B},$$

$$g_s = 2, \qquad q = -e \tag{8.1-61}$$

以及电子的自旋-轨道耦合作用项式(7.3-6)(托马斯项)、电子动能的相对论性修正项式(7.3-8)(索末菲项)和电子势能的相对论性量子力学修正项式(7.3-10)(达尔文项)。于是，电子运动体系的哈密顿算符在$(\hat{\boldsymbol{r}}, \hat{S}_z)$共同表象为

$$\begin{aligned}\hat{H} = &\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2\mu} + q\phi - \frac{q}{\mu}\boldsymbol{A} \cdot \hat{\boldsymbol{p}} - \frac{q}{\mu}\hat{\boldsymbol{S}} \cdot \boldsymbol{B} + \frac{q^2}{2\mu}\boldsymbol{A}^2 \\ &+ \frac{1}{2\mu^2c^2}\hat{\boldsymbol{S}} \cdot [\nabla(q\phi) \times \hat{\boldsymbol{p}}] - \frac{\hat{\boldsymbol{p}}^4}{8\mu^3c^2} + \frac{\hbar^2}{8\mu^2c^2}\nabla^2(q\phi), \\ &q = -e, \qquad \hat{\boldsymbol{p}} = \frac{\hbar}{i}\nabla\end{aligned} \tag{8.1-62}$$

式中共有 8 项。体系的薛定谔方程为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{r}, s_z, t) = \hat{H}\Psi(\boldsymbol{r}, s_z, t) \tag{8.1-63}$$

方程中算符 $\hat{H}$ 由式(8.1-62)所示。

§8.2 恒定均匀磁场中的原子

原子在磁场中，定态下其固有磁矩与磁场有耦合作用。另外，还可能被磁化，原子内电子位置的几率密度分布会发生畸变。因而，定态能量有改变，并且随着表征定态波函数的磁量子数的取值

不同而改变各不相同，即能量对磁量子数的简并解除。能级进一步分裂，引起光谱线也进一步分裂。能级及光谱线分裂的情况视磁场很强或很弱而有不同。

8.2-1 体系的哈密顿算符

讨论在恒定均匀磁场中的氢原子及类氢离子。设磁场方向沿 z 轴方向，$\boldsymbol{B}=(0,0,B)$。取 $\boldsymbol{A}=\frac{1}{2}\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{r}$，有 $\boldsymbol{A}=(-\frac{1}{2}By,\frac{1}{2}Bx,0)$。由式(8.1-62)，式中 μ 为电子的折合质量，q 取为电子的电量 $-e$，$q\phi$ 取为电子在原子核的静电库仑场中的势能 $-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$，再注意到式(8.1-7)，则体系的哈密顿算符(具体设在 $\hat{r}$ 和 $\hat{s}_z$ 共同表象)为

$$\hat{H}=\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2\mu}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+\frac{eB}{2\mu}(\hat{L}_z+2\hat{S}_z)+\frac{e^2B^2}{8\mu}(x^2+y^2)$$
$$+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 2\mu^2c^2r^3}\hat{\boldsymbol{S}}\cdot\hat{\boldsymbol{L}}-\frac{\hat{p}^4}{8\mu^3c^2}+\frac{Ze^2\pi\hbar^2}{4\pi\varepsilon_0 2\mu^2c^2}\delta(\boldsymbol{r})$$
$$(8.2\text{-}1)$$

8.2-2 强场情况：正常塞曼效应

当磁场足够强，电子的轨道磁矩和自旋磁矩将分别与磁场耦合，而式(8.2-1)中电子的自旋-轨道耦合项等最后三项与第三、四项相比就可以略去。例如氢原子能级的精细结构裂距 ΔE_n 由式(7.3-29)所示，$n=2$ 能级的裂矩 $\Delta E_2=4.53\times10^{-5}$电子伏特[见式(7.3-27)]，对于 $n\gg1$，ΔE_n 与 n^3 成反比，而上式第三、四项的数量级为

$$\frac{eB}{2\mu}(\hat{L}_z+2\hat{S}_z)\sim\frac{eB}{2\mu}(m+2m_s)\hbar \qquad (8.2\text{-}2)$$

由磁量子数表征的能级裂距大小为 $\frac{e\hbar}{2\mu}B\simeq\mu_B B=5.8\times10^{-5}B$ 电子伏特(式中磁感应强度的大小 B 以特斯拉为单位)，故强度为几个特斯拉的磁场就可以认为是足够强。逆磁项 $\frac{e^2B^2}{8\mu}(x^2+y^2)$ 也可以

略去。这是因为这一项的数量级为

$$\frac{e^2B^2}{8\mu}(x^2+y^2)\sim\frac{e^2B^2}{8\mu}a_\mu^2 \tag{8.2-3}$$

上两式之比的数量级为

$$\frac{e^2B^2}{8\mu}a_\mu^2\Big/\frac{eB}{2\mu}\hbar\simeq10^{-6}B(\text{特斯拉}) \tag{8.2-4}$$

而实验室通常所用磁场的强度大小 B 不会超过 10 特斯拉。于是，体系的哈密顿算符由式(8.2-1)写成

$$\hat{H}=\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2\mu}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+\frac{eB}{2\mu}(\hat{L}_z+2\hat{S}_z) \tag{8.2-5}$$

取体系的一个力学量完全集合为$\{\hat{H}_0,\hat{L}^2,\hat{L}_z,\hat{S}_z\}$，其中 $\hat{H}_0=\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2\mu}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$，将体系哈密顿算符 $\hat{H}$ 式(8.2-5)的本征矢量取为这个力学量完全集合的共同本征矢量$|nlmsm_s\rangle$。算符 $\hat{H}$ 对这个本征矢量$|nlmsm_s\rangle$作用，就得到相应的本征值

$$\begin{aligned} E_{nmm_s} &= E_n^0 + \frac{eB}{2\mu}(m + 2m_s)\hbar \\ &\simeq E_n^0 + \mu_B B(m + 2m_s), \end{aligned}$$

$$m_s=\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\quad m=0,\pm1,\cdots\pm l,$$

$$l=0,1,2,\cdots,n-1,\qquad n=1,2,3,\cdots \tag{8.2-6}$$

式中 E_n^0 是氢原子及类氢离子的玻尔-薛定谔能量式(4.3-4)，$\mu_B=\frac{e\hbar}{2m_e}$是玻尔磁子。上式表明，氢原子及类氢离子在足够强的外磁场中玻尔-薛定谔能级 E_n^0 发生分裂，能量对角量子数 l 的简并保留，但是对量子数 m 和 m_s 的简并解除。故 m 和 m_s 称为磁量子数。不过，子能级的间距很小，如上所述，数量级为 $\mu_B B=5.8\times10^{-5}B$ 电子伏特(B 的单位是特斯拉)。

由此，氢原子及类氢离子的光谱线发生分裂。对应于由主量子数为 n 的诸子能级 E_{nmm_s} 相应的定态$|nlmsm_s\rangle$向主量子数为 n' 的

诸子能级 $E_{n'm'm_s'}$相应的定态$|n'l'm'sm'_s\rangle$跃迁，在满足电偶极辐射选择定则式(7.3-31)的条件下，波数为$\tilde{\nu}_{n'n}=\frac{|E_{n'}^0-E_n^0|}{hc}$的一条光谱线分裂为三条。三条分线的频率由式(8.2-6)和玻尔频率条件式(1.5-19)得为

$$\nu_{n'm'm_s',nmm_s}=\nu_{n'n}+\frac{eB}{4\pi\mu}(\Delta m+2\Delta m_s),$$

$$\Delta l=\pm 1,\Delta m=0,\pm 1,\quad \Delta m_s=0 \tag{8.2-7}$$

式中 $\nu_{n'n}=\frac{|E_{n'}^0-E_n^0|}{h}$。可以看出，中间那条分线仍在原谱线的位置，左右两条分线与中间一条的频率差为$\pm\frac{eB}{4\pi\mu}$。称

$$\nu_L=\frac{eB}{4\pi m_e}=\frac{\mu_B B}{h} \tag{8.2-8}$$

为拉摩(J. Larmor)频率，式中 m_e 是电子的质量，μ_B 是玻尔磁子。实验上，从垂直于磁场方向观测，光谱线分裂为三条，均为线偏振的，其中两条的偏振方向与磁场方向垂直，称为 $\sigma^{\pm}$线(对应于 $\Delta m=\pm1$、$\Delta m_s=0$ 的能级跃迁)，另一条的偏振方向与磁场方向平行，称为 π 线(对应于 $\Delta m=0$、$\Delta m_s=0$ 的能级跃迁)；在平行逆着磁场的方向只观测到光谱线分裂为两条，一条是左旋圆偏振的，另一条是右旋圆偏振的，分别称为 $\sigma^{\pm}$线(对应于 $\Delta m=\pm1$、$\Delta m_s=0$ 的能级跃迁)，如图 8.2-1 所示意。关于光谱线的偏振特性，在考虑了跃迁过程中角动量守恒后可以得到解释，这里不予说明。其它元素如碱金属等的原子在强磁场中能级 E_{nl}^0的分裂及光谱线的分裂有类同情况。历史上，1896 年塞曼首先是实验观测到钠原子在强磁场中 D 黄线($\lambda=5893$ Å)变宽，接着通过改进实验设备，将磁场加强到 3 特斯拉(当时可能的最大值)，观测到镉原子的一条草绿色光谱线的分裂。原子在磁场中光谱线分裂的现象就称为塞曼效应。图 8.2-2 是 np-$n's$ 光谱线分裂的示意图。由于 ν_L 式(8.2-8)实际上并不涉及普朗克常数 h，表明它可以应用经典理论推导出来。洛仑兹在 1896 年正是根据他创立的经典“电子论”解释了上述实验现象。

通常，就称原子在足够强磁场中光谱线的分裂现象为正常塞曼效应（现今也称为简单塞曼效应）。特别引人注目的是，塞曼于 1897 年 5～10 月还由这个效应，按他的实验观测结果及洛仑兹的理论推算结果式(8.2-8)，得出电子的荷质比$\frac{e}{m_e}=1.6\times10^{11}\frac{\text{库仑}}{\text{千克}}$，正好与 J.J. 汤姆逊于 1897 年 10 月作的阴极射线实验给出的结果一致，这给 J.J. 汤姆逊指出电子的存在提供了确实的证据。

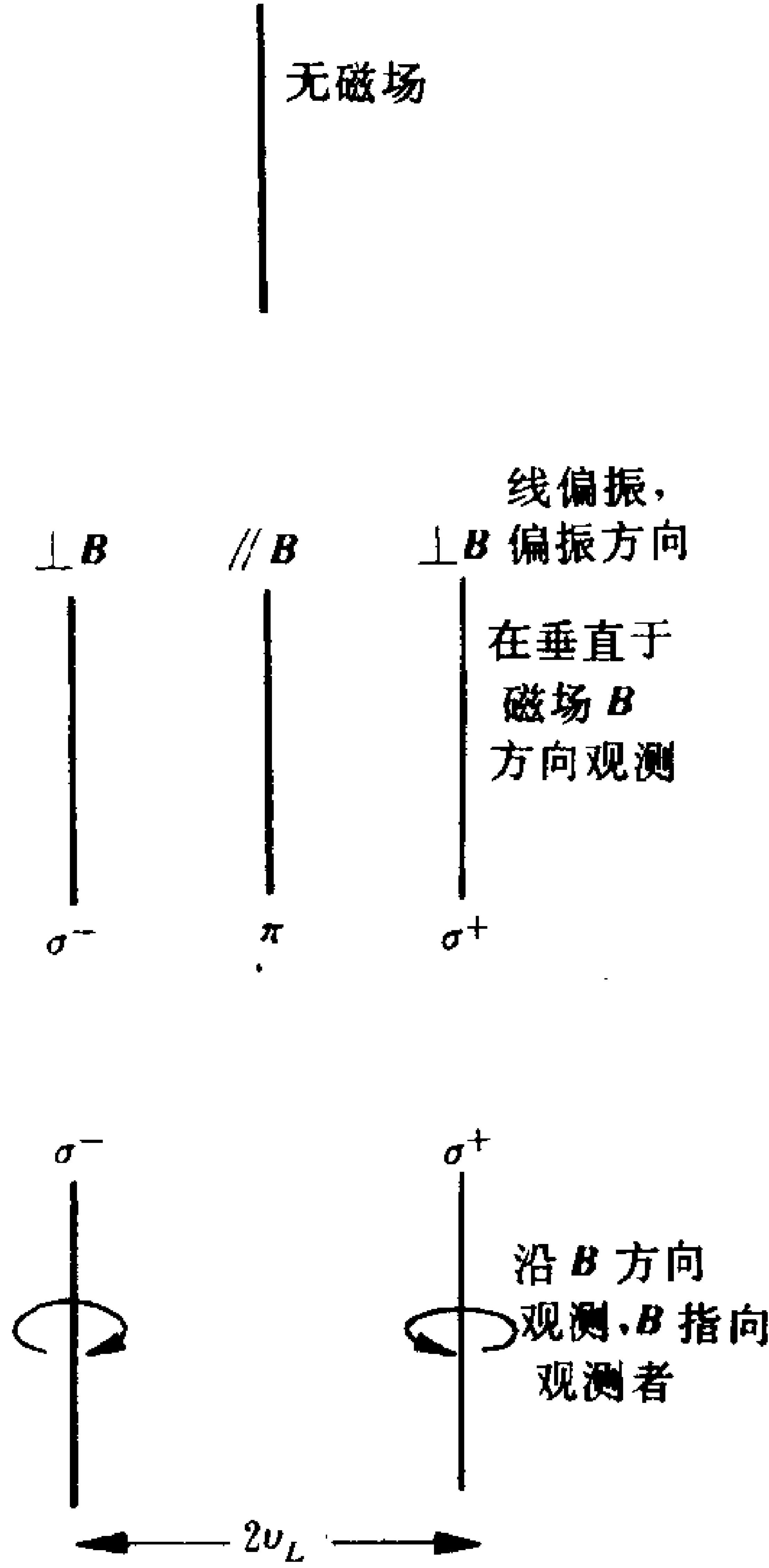


图 8.2-1　光谱线正常塞曼分裂的观测结果

8.2-3　帕邢-贝克效应

如果磁场很强，电子的轨道磁矩和自旋磁矩分别与磁场的耦合作用项相对来说仍是主要的，式(8.2-1)中电子的自旋-轨道耦合项等最后三项与第三、四项相比很小，但又不能忽略，则视为微扰项。逆磁项仍然略去。体系的哈密顿算符可写成

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}' \tag{8.2-9}$$

式中

$$\hat{H}_0=\frac{\hat{p}^2}{2\mu}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+\frac{eB}{2\mu}(\hat{L}_z+2\hat{S}_z) \tag{8.2-10}$$

$$\begin{aligned}\hat{H}'&=\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 2\mu^2c^2r^3}\hat{S}\cdot\hat{L}-\frac{\hat{p}^4}{8\mu^3c^2}+\frac{Ze^2\pi\hbar^2}{4\pi\varepsilon_0 2\mu^2c^2}\delta(r)\\&=\hat{H}'_{S\text{-}L}+\hat{H}'_K+\hat{H}'_P\end{aligned} \tag{8.2-11}$$

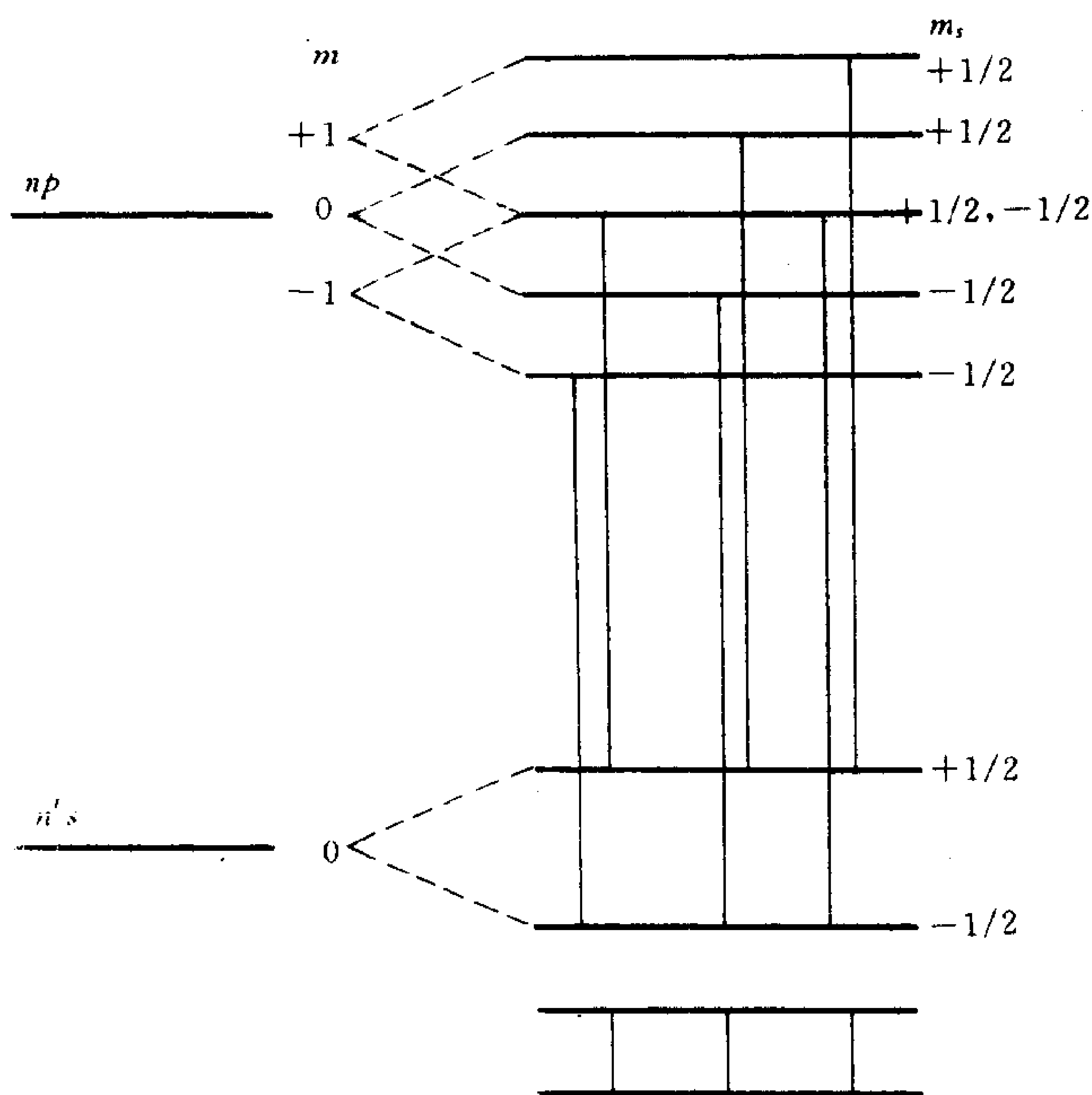


图 8.2-2 np-$n's$ 光谱线的正常塞曼分裂

应用非简并情况的定态微扰论计算体系定态的一级近似能量。算符 $\hat{H}_0$ 的正交归一化本征矢量组记为$\{|nlmsm_s\rangle\}$，相应的本征值谱$\{E_{nmm_s}\}$由式(8.2-6)所示。可以写出能量的一级修正表示式为

$$E^{(1)}_{nlmm_s}=\langle nlmsm_s|\hat{H}'_{S\text{-}L}+\hat{H}'_K+\hat{H}'_P|nlmsm_s\rangle \quad (8.2\text{-}12)$$

上式右边为三项之和。第一项对于体系 $l=0$ 的态为零。在 $l\neq 0$ 的态下，有

$$\langle nlmsm_s|\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 2\mu^2c^2}\frac{1}{r^3}\hat{\boldsymbol{S}}\cdot\hat{\boldsymbol{L}}|nlmsm_s\rangle$$

$$=\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 2\mu^2c^2}\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle_{nl}\langle lmsm_s|\hat{S}_x\hat{L}_x+\hat{S}_y\hat{L}_y+\hat{S}_z\hat{L}_z|lmsm_s\rangle$$

$$= \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 2\mu^2 c^2}\left(\frac{Z}{a_\mu}\right)^3 \frac{1}{n^3 l(l+1/2)(l+1)}(0+0+mm_s\hbar^2)$$

$$= \frac{1}{2}\mu c^2 \frac{(Z\alpha)^4}{n^3 l(l+1/2)(l+1)} mm_s,$$

$$m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \quad m = 0, \pm 1, \cdots, \pm l,$$

$$l = 1, 2, \cdots, n-1, \quad (l \neq 0),$$

$$n = 1, 2, 3, \cdots \qquad (8.2\text{-}13)$$

其中,用到式(7.3-18)和式(6.4-24)、(6.4-25)。第二项即式(7.3-20),第三项即式(7.3-23)。代回式(8.2-12),得到体系在$l\neq 0$的定态下,能量的一级修正

$$E^{(1)}_{nlmm_s} = \frac{1}{2}\mu c^2 \frac{(Z\alpha)^4}{n^3}\left[\frac{mm_s}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)} - \left[\frac{1}{l+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right]\right] \qquad (8.2\text{-}14)$$

能量的一级近似表示式为

$$E_{nlmm_s} = -\frac{1}{2}\mu c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}\left(1 + \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}\left[\frac{n}{l+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4}\right]\right) + \mu_B B(m+2m_s) + \frac{1}{2}\mu c^2 \frac{(Z\alpha)^4}{n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)} mm_s,$$

$$m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \quad m = 0, \pm 1, \cdots, \pm l,$$

$$l = 1, 2, \cdots, n-1, \quad (l \neq 0)$$

$$n = 1, 2, 3, \cdots \qquad (8.2\text{-}15)$$

由此看出,氢原子及类氢离子在强磁场中定态能量对角量子数l的简并解除,并且也与磁量子数m和m_s有关。体系$l=0$的定态一级近似能量则与主量子数n及m_s有关,为

$$E_{n00m_s} = -\frac{1}{2}\mu c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}\left[1 + \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}\left(n - \frac{3}{4}\right)\right] + 2\mu_B B m_s,$$

$$m_s=\frac{1}{2},-\frac{1}{2}, \qquad n=1,2,3,\cdots \tag{8.2-16}$$

由此，由主量子数为 n 的诸子能级相应的定态向主量子数为 n' 的诸子能级相应的定态跃迁在满足电偶极辐射选择定则式(7.3-31)的条件下所产生的光谱线分线不止 3 条，这个现象称为帕邢-贝克(F. Paschen and E. Back)效应。分线的频率

$$\nu_{n'l'm'm_s',nlmm_s}=\frac{|\varepsilon_{n'l'}-\varepsilon_{nl}|}{h}+\frac{eB}{4\pi\mu}(m'-m)$$
$$+\frac{1}{h}(\zeta_{n'l'}m'-\zeta_{nl}m)m_s$$
$$l'-l=\pm1,\quad m'-m=0,\pm1,\quad m_s'=m_s=\frac{1}{2},-\frac{1}{2} \tag{8.2-17}$$

式中若 $l\neq0$，ε_{nl} 表示式(8.2-15)中的第一项，ζ_{nl} 为

$$\zeta_{nl}=\frac{1}{2}\mu c^2\frac{(Z\alpha)^4}{n^3l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \tag{8.2-18}$$

其它元素如碱金属的原子光谱线分裂有类同的情况。氢原子和类氢离子以及碱金属原子的 np-$n's$ 光谱线分裂成 6 条(4 条 σ 线和 2 条 π 线，两条 π 线有相同的频率)，如图 8.2-3 所示意。当磁场由足够强逐渐减弱，原子的光谱线由正常塞曼分裂过渡到帕邢-贝克效应；随着磁场变得很弱，又过渡到反常塞曼分裂。

8.2-4 弱场情况：反常塞曼效应

若磁场足够弱，式(8.2-1)中电子的轨道磁矩和自旋磁矩与磁场的耦合作用项与电子的自旋-轨道耦合作用等最后三项相比很小，相对来说后者是主要的，则可以近似地在氢原子及类氢离子能级精细结构的基础上再将前者当作微扰项。原子能级精细结构 E_{nj} 由式(7.3-26)所示，相应的本征矢量为 $|nlsjm_j\rangle$。略去逆磁项。应用非简并情况的定态微扰论计算体系定态的一级近似能量，能量的一级修正为

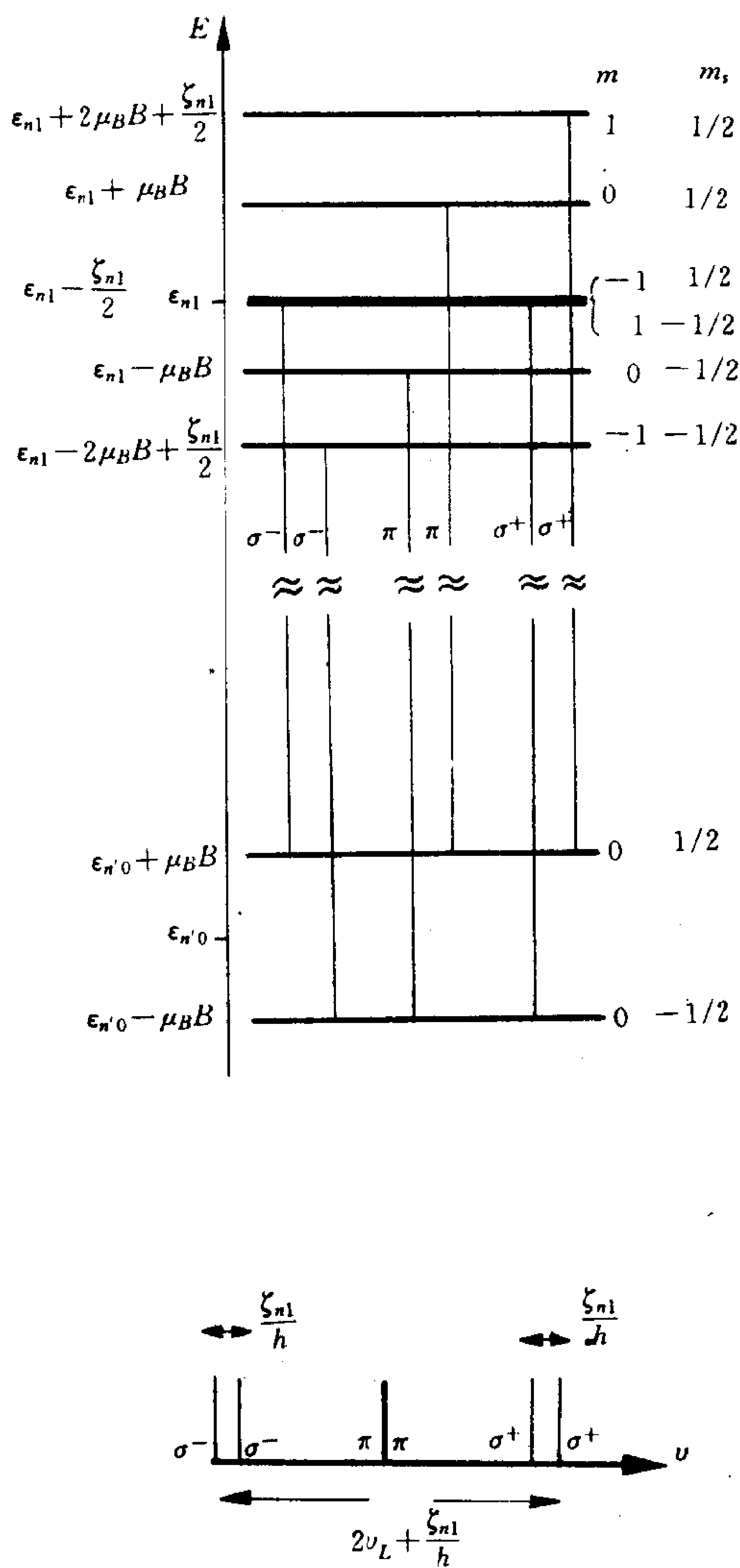


图 8.2-3 np-$n's$ 光谱线的帕邢-贝克分裂

$$E^{(1)}_{nljm_j}=<nlsjm_j|\frac{eB}{2\mu}(\hat{L}_z+2\hat{S}_z)|nlsjm_j>$$

$$=\frac{eB}{2\mu}m_j\hbar+\frac{eB}{2\mu}<nlsjm_j|\hat{S}_z|nlsjm_j> \quad (8.2\text{-}19)$$

式中第二项的计算要用到耦合表象基矢量$|nlsjm_j>$按无耦合表象基矢量组展开的式(6.5-24)及$s=\frac{1}{2}$的C-G系数式(6.5-14)。对于$l\neq 0$、$j=l+\frac{1}{2}$的情况，有

$$<nlsjm_j|\hat{S}_z|nlsjm_j>$$

$$=\left[\sqrt{\frac{l+m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}}<nl,m_j-\frac{1}{2}|<\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}|+\sqrt{\frac{l-m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}}<nl,m_j+\frac{1}{2}|<\frac{1}{2}\ -\frac{1}{2}|\right]$$

$$\hat{S}_z\left[\sqrt{\frac{l+m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}}|nl,m_j-\frac{1}{2}>|\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}>+\sqrt{\frac{l-m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}}|nl,m_j+\frac{1}{2}>|\frac{1}{2}\ -\frac{1}{2}>\right]$$

$$=\left[\sqrt{\frac{l+m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}}<nl,m_j-\frac{1}{2}|<\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}|+\sqrt{\frac{l-m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}}<nl,m_j+\frac{1}{2}|<\frac{1}{2}\ -\frac{1}{2}|\right]$$

$$\left[\frac{\hbar}{2}\sqrt{\frac{l+m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}}|nl,m_j-\frac{1}{2}>|\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}>-\frac{\hbar}{2}\sqrt{\frac{l-m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}}|nl,m_j+\frac{1}{2}>|\frac{1}{2}\ -\frac{1}{2}>\right]$$

$$=\frac{m_j\hbar}{2l+1}=\frac{m_j\hbar}{2j},\quad l\neq 0,\quad j=l+\frac{1}{2}$$

同理，对于 $l\neq 0$、$j=l-\frac{1}{2}$ 的情况，有

$$\langle nlsjm_j|\hat{S}_z|nlsjm_j\rangle=-\frac{m_j\hbar}{2(j+1)},\quad l\neq 0,\quad j=l-\frac{1}{2}$$

对于 $l=0$、$j=\frac{1}{2}$ 的情况，有

$$<nlsjm_j|\hat{S}_z|nlsjm_j>=m_j\hbar,\quad l=0,\quad j=\frac{1}{2}$$

综合上面三种情况，得

$$<nlsjm_j|\hat{S}_z|nlsjm_j>=\frac{j(j+1)+s(s+1)-l(l+1)}{2j(j+1)}m_j\hbar \tag{8.2-20}$$

于是，式(8.2-19)写成

$$E_{nljm_j}^{(1)}=\frac{eB}{2\mu}\left[1+\frac{j(j+1)+s(s+1)-l(l+1)}{2j(j+1)}\right]m_j\hbar \tag{8.2-21}$$

可以将原子定态能量的一级修正 $E_{nljm_j}^{(1)}$ 理解为系原子总角动量 $\hat{\boldsymbol{J}}=\hat{\boldsymbol{L}}+\hat{\boldsymbol{S}}$ 相应的有效总磁矩

$$\hat{\boldsymbol{M}}_J=-g_{lsj}\frac{e}{2\mu}\hat{\boldsymbol{J}},\quad \hat{\boldsymbol{J}}=\hat{\boldsymbol{L}}+\hat{\boldsymbol{S}} \tag{8.2-22}$$

与外磁场的耦合作用能量

$$\begin{aligned}E_{nljm_j}^{(1)}&=<nlsjm_j|g_{lsj}\frac{eB}{2\mu}\hat{J}_z|nlsjm_j>\\&=\frac{eB}{2\mu}g_{lsj}m_j\hbar\simeq g_{lsj}\mu_B Bm_j\end{aligned} \tag{8.2-23}$$

式中 μ_B 是玻尔磁子，g_{lsj} 称为朗德 g 因子，对照式(8.2-21)，得为

$$g_{lsj}=1+\frac{j(j+1)+s(s+1)-l(l+1)}{2j(j+1)} \tag{8.2-24}$$

原子定态能量的一级近似为

$$E_{nljm_j}=E_{nj}+E_{nljm_j}^{(1)} \tag{8.2-25}$$

具体由式(7.3-26)联同式(8.2-21)表示。可见，氢原子及类氢离子在弱磁场中能级精细结构对角量子数 l 的简并已解除，并且每一

个 nl_j 子能级还再分裂为 $2j+1$ 个子能级。类同地，其它元素如碱金属等的原子在弱磁场中能级精细结构 E_{nlj}对磁量子数 m_j 的简并也被解除。

因而，原子光谱线的精细结构再发生分裂。由 E_{nj}的诸子能级相应的定态向 $E_{n'j'}$的诸子能级相应的定态跃迁遵从电偶极辐射选择定则式(7.3-33)，光谱线精细结构再发生的分裂比较复杂。图 8.2-4 是氢原子在很弱磁场中 $2p_{1/2}$-$1s_{1/2}$光谱线和 $2p_{3/2}$-$1s_{1/2}$光谱线的分裂示意图，前一条谱线分裂成 4 条(两条 σ 线和两条 π 线)，后一条谱线分裂成 6 条(4 条 σ 线和两条 π 线)。钠原子在弱磁场中 D_1 和 D_2 线有类同的复杂分裂，在磁感应强度 $B=3$ 特斯拉的情况下，如图 8.2-5 所示。同正常塞曼效应一样，纵效应中只能观测到 σ 线(π 线不出现)。普雷斯顿(T. Preston)于 1897 年 12 月首先报告了锌原子和镉原子在弱磁场中的这个实验现象。因为这个现象应用经典理论无法解释，当时称为反常塞曼效应(现今也称为复杂塞曼效应)。它是乌伦贝克和高德斯密特提出电子自旋假设的根据之一。应用量子力学并且计入电子自旋，反常塞曼效应就得到圆满的解释。

应用塞曼效应可以分析各种元素原子的能谱，确定每一个子能级的诸量子数和 g 因子值。

8.2-5 原子的磁矩和磁化率

将原子在恒定均匀磁场 $\boldsymbol{B}$ 中的能量写成

$$E=E_0-\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{B}-\frac{1}{2}\zeta\frac{\boldsymbol{B}^2}{\mu_0}+\cdots \tag{8.2-26}$$

式中 $\boldsymbol{M}$ 为原子的固有磁矩，μ_0 是真空磁导率，ζ 称为原子的磁化率，它对应于原子还附加有一个由磁场感生的磁矩

$$\boldsymbol{M}'=\zeta\frac{\boldsymbol{B}}{\mu_0} \tag{8.2-27}$$

设氢原子及类氢离子处在弱磁场中，磁场方向沿 z 轴。体系的

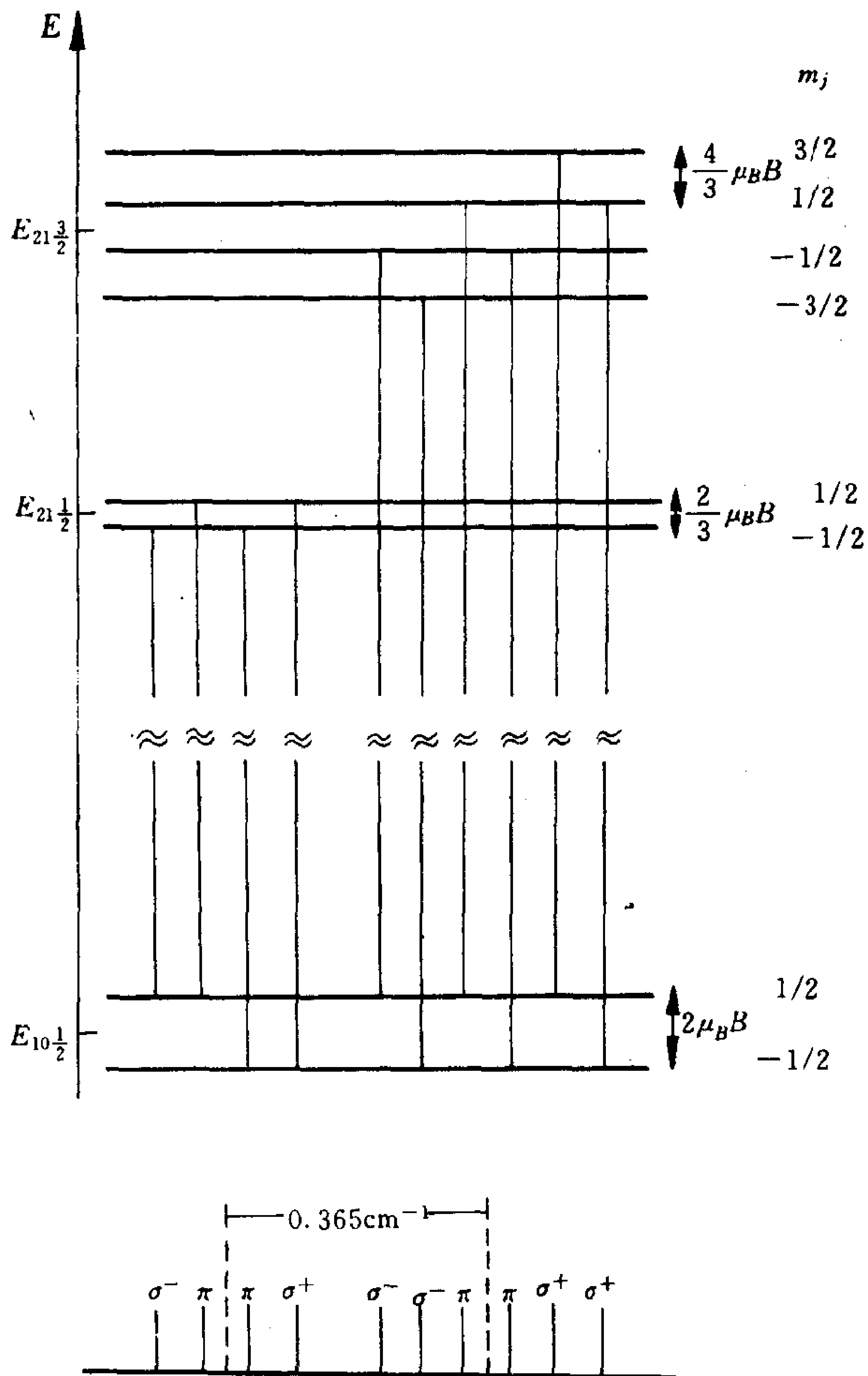


图 8.2-4　氢原子 $2p_{1/2}$-$1s_{1/2}$和 $2p_{3/2}$-$1s_{1/2}$光谱线的反常塞曼分裂

哈密顿算符 $\hat{H}$ 式(8.2-1)中不再略去逆磁项。应用非简并情况的定态微扰论求原子的能量近似表示式，有

$$E = E_{nj} + \langle nlsjm_j | \frac{eB}{2\mu}(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) | nlsjm_j \rangle$$

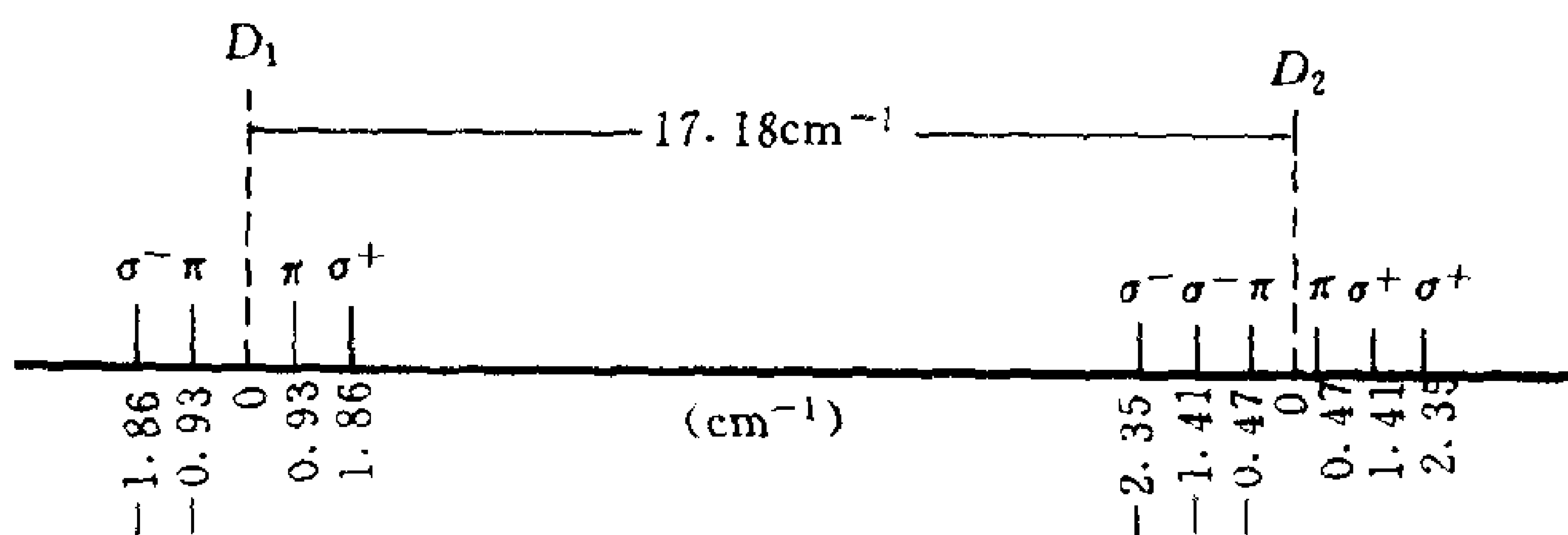


图 8.2-5 钠原子 D_1 和 D_2 线在 3 特斯拉磁场中的反常塞曼分裂

$$+\sum_{n'l'j'm'_j}{}' \frac{|<n'l'sj'm_j'|\frac{eB}{2\mu}(\hat{L}_z+2\hat{S}_z)|nlsjm_j>|^2}{E_{nj}-E_{n'j'}}$$

$$+<nlsjm_j|\frac{e^2B^2}{8\mu}(x^2+y^2)|nlsjm_j> \tag{8.2-28}$$

式中第三项是微扰项$\frac{eB}{2\mu}(\hat{L}_z+2\hat{S}_z)$对原子能量的二级修正贡献。

于是，可得氢原子及类氢离子在定态$|nlsjm_j>$下的磁矩$-\frac{\partial E}{\partial B}$。其中，固有磁矩由式(8.2-19)和式(8.2-23)知为

$$M_z=-\frac{e}{2\mu}<nlsjm_j|\hat{L}_z+2\hat{S}_z|nlsjm_j>$$

$$\simeq -g_{lsj}\mu_B m_j \tag{8.2-29}$$

g_{lsj}因子由式(8.2-24)所示，μ_B 是玻尔磁子。磁场感生的磁矩

$$M_z'=-2(\frac{e}{2\mu})^2\sum_{n'l'j'm'_j}{}' \frac{|<n'l'sj'm_j'|\hat{L}_z+2\hat{S}_z|nlsjm_j|^2}{E_{nj}-E_{n'j'}}B$$

$$-2\frac{e^2}{8\mu}<nlsjm_j|x^2+y^2|nlsjm_j>B \tag{8.2-30}$$

上式中的第二项对于原子的任一定态而言都是负值，故称$\frac{e^2B^2}{8\mu}(x^2+y^2)$项为逆磁项。

讨论氢原子及类氢离子在基态($n=1,l=0,j=\frac{1}{2}$)下的情况。原子的固有磁矩就是电子的自旋磁矩，其大小等于玻尔磁子 μ_B，

取向顺着或逆着 z 轴方向。设单位体积内有 N 个原子，则在温度为 T 的热平衡状态下的磁化强度为（对于 $x=\frac{\mu_B B}{k_B T}\ll 1$ 的情况）

$$M=N\mu_B\frac{e^x-e^{-x}}{e^x+e^{-x}}\simeq N\mu_B x \tag{8.2-31}$$

于是得到一个原子在基态下与温度有关的顺磁磁化率

$$\zeta_{顺磁}=\mu_0\frac{\partial(M/N)}{\partial B}=\mu_0\frac{\mu_B^2}{k_B T} \tag{8.2-32}$$

在室温 $T=300\text{K}$ 下具体算得 $\zeta_{顺磁}\simeq 2.6\times 10^{-32}$ 米^3。感生磁矩 M_z' 式(8.2-30)中的第一项为顺磁性磁矩，但是对于氢原子及类氢离子在基态下它等于零，这是由于式中

$$< n'l'sj'm_j'|\hat{L}_z+2\hat{S}_z|1\ 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ m_j >$$

$$=(2m_j\hbar-0)< n'l'sj'm_j'|1\ 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ m_j >=0$$

因为两个不同的态矢量相互正交。故一个原子在基态下与温度无关的顺磁磁化率

$$\zeta'_{顺磁}=\mu_0\frac{\partial M'_{z顺磁}}{\partial B}=0 \tag{8.2-33}$$

感生磁矩 M_z' 式(8.2-30)中的第二项为逆磁性磁矩

$$M'_{z逆磁}=-\frac{e^2B}{4\mu}< 1\ 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ m_j|x^2+y^2|1\ 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ m_j >$$

$$=-\frac{e^2B}{4\mu}\int_0^\infty R_{10}^2(r)r^4\mathrm{d}r\int_0^\pi\int_0^{2\pi}\left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\right)^2\sin^3\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$$

$$=-\frac{e^2}{2\mu}\left(\frac{a_\mu}{Z}\right)^2B \tag{8.2-34}$$

得到一个原子在基态下的逆磁磁化率

$$\zeta_{逆磁}=\mu_0\frac{\partial M'_{z逆磁}}{\partial B}=-\mu_0\frac{e^2}{2\mu}\left(\frac{a_\mu}{Z}\right)^2$$

$$\simeq -5.0\times 10^{-35}\frac{1}{Z^2}\ 米^3 \tag{8.2-35}$$

由逆磁项$\frac{e^2B^2}{8\mu}(x^2+y^2)$产生的原子感生逆磁性磁矩 $M'_{z逆磁}$式(8.2-34)也可以等效地理解为源于原子内存在逆磁电流密度

$$j_{逆磁电流}=-\frac{e^2}{\mu}\boldsymbol{A}|\Psi_{100}(\boldsymbol{r})|^2 \qquad (8.2\text{-}36)$$

它由带电粒子在电磁场中运动的几率流密度式(8.1-10)的第二项$-\frac{q}{\mu}\boldsymbol{A}\Psi^*\Psi$给出。事实上,取$\boldsymbol{A}=\frac{1}{2}\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{r}$,再由直角坐标系变换到球极坐标系,即由

$$\boldsymbol{A}=(A_x,A_y,A_z)=(-\frac{1}{2}By,\frac{1}{2}Bx,0)$$

变换为

$$\boldsymbol{A}=(A_r,A_\theta,A_\varphi)=(0,0,\frac{1}{2}Br\sin\theta)$$

有

$$j_{逆磁电流\varphi}=-\frac{e^2}{\mu}(\frac{1}{2}Br\sin\theta)\frac{Z^3}{\pi a_\mu^3}\mathrm{e}^{-2Zr/a_\mu} \qquad (8.2\text{-}37)$$

则类似于§4.2的4.2-4段中的讨论,得到

$$\begin{aligned}M'_{z逆磁}&=\int S\mathrm{d}I=\int\pi r^2\sin^2\theta j_{电\varphi}\mathrm{d}\sigma\\&=-\pi(\frac{e^2B}{2\mu})(\frac{Z^3}{\pi a_\mu^3})\int_0^\infty\int_0^\pi r^3\sin^3\theta\mathrm{e}^{-2Zr/a_\mu}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}r\\&=-\frac{e^2}{2\mu}(\frac{a_\mu}{Z})^2B\end{aligned} \qquad (8.2\text{-}38)$$

最后简略指出一点:如果原子所处的磁场非常强,以至于体系的哈密顿算符$\hat{H}$式(8.2-1)中逆磁项$\frac{e^2B^2}{8\mu}(x^2+y^2)$不但不能略去,而且不能视为微扰项,则原子的能级结构呈现混沌现象。

§8.3 恒定均匀电场中的原子

原子在外电场中,定态下其固有电偶极矩与电场有耦合作用。

此外，原子在被电场极化后，电子位置的几率密度分布也会发生畸变。于是定态的能量有改变，并且原子在被电场极化后定态能量的改变会随着表征定态波函数的轨道磁量子数 m 的绝对值的不同而有不同。原子在外电场中能级的分裂导致光谱线的分裂，这种现象称为斯塔克(J. Stark)效应。实验观测斯塔克效应比观测塞曼效应困难，原因是实验中需要建立足够强的电场，而在普通的放电管中由于气体高度电离而有很大的导电率，难以维持很强的电场。1913 年斯塔克用他设计的实验装置首次观测到氢原子在电场(强度为 $10^7 \sim 10^8$ 伏特/米)中巴耳末线系光谱线的分裂。氢原子和类氢离子在电场中光谱线分裂后分线之间的波数差与电场强度的大小成正比，而碱金属原子光谱线分线之间的波数差与电场强度大小的平方成正比。它们分别称为线性斯塔克效应和平方斯塔克效应。

8.3-1　线性斯塔克效应

讨论在外恒定均匀电场中的氢原子和类氢离子。设电场强度 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 的方向沿 z 轴，$\boldsymbol{\varepsilon}=(0,0,\varepsilon)$。在式(8.1-62)中，$\mu$ 是电子的折合质量，$q\phi$ 取为

$$q\phi = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} - (-e\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{\varepsilon}$$

$$= -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + e\varepsilon z \qquad (8.3\text{-}1)$$

又设外电场足够强，以致于式(8.1-62)中电子自旋-"轨道"运动耦合作用等最后三项(托马斯项、索末菲项和达尔文项)可以略去(例如，氢原子能级的精细结构裂距 ΔE_n 由式(7.3-29)所示，$n=2$ 能级的裂距 $\Delta E_2 = 4.53\times10^{-5}$ 电子伏特，对于 n 很大的能级 ΔE_n 与 n^3 成反比，而原子电偶极矩与外电场耦合作用的数量级为 $e\varepsilon a_0 \simeq 0.53\times10^{-10}\varepsilon$ 电子伏特，式中外电场强度的大小 ε 以 $\frac{\text{伏特}}{\text{米}}$ 为单位，

故若 $\varepsilon > 10^6 \frac{伏特}{米}$，后者就大于前者）。于是体系的哈密顿算符为

$$\hat{H} = \frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + e\varepsilon z \tag{8.3-2}$$

将上面 $\hat{H}$ 式中 $e\varepsilon z$ 项视为微扰项。这是因为在原子范围内，这一项与式中 $-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$ 项相比，大小的数量级为

$$\frac{e\varepsilon a_0}{\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0}} \simeq 2\times 10^{-12}\frac{\varepsilon}{Z} \tag{8.3-3}$$

可以看出，即使外电场强度的大小 ε 达 $10^8 \frac{伏特}{米}$，上式的数量级约为 10^{-4}。因而可将 $\hat{H}$ 式(8.3-2)写成

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \tag{8.3-4}$$

其中

$$\hat{H}' = e\varepsilon\hat{z} \tag{8.3-5}$$

为微扰项；

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{8.3-6}$$

它的本征值谱（负值部分）

$$E_n^0 = -\frac{Z^2e^2}{(4\pi\varepsilon_0)2a_\mu n^2}, \quad n=1,2,3\cdots$$

由式(4.3-4)所示，相应正交归一化本征矢量组取为$\{|nlmsm_s\rangle\}$（因为算符 $\hat{H}_0$ 及 $\hat{H}'$ 均与电子自旋无关）。下面，应用定态微扰论来求出原子在外强电场中定态的能量近似值和近似波函数。

氢原子和类氢离子基态的能量一级修正值等于零。事实上，基能级 E_1^0 只相应于定态$|100\,\frac{1}{2}m_s\rangle$ $(m_s=\frac{1}{2},-\frac{1}{2})$，矩阵元

$$\langle 100\,\frac{1}{2}m_s'|e\varepsilon\hat{z}|100\,\frac{1}{2}m_s\rangle = \langle 100|e\varepsilon\hat{z}|100\rangle\delta_{m_s'm_s}$$

而

$$\begin{aligned}\langle 100|e\varepsilon\hat{z}|100\rangle &= e\varepsilon\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi}\psi_{100}^*(r)r\cos\theta\psi_{100}(\boldsymbol{r})r^2\mathrm{d}r\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi \\ &= 0\end{aligned} \tag{8.3-7}$$

因为$|\psi_{100}(\boldsymbol{r})|^2 z$是奇函数。因而，基能级$E_1^0$计至一级修正没有分裂也没有位移。

下面计算激发态的能量一级修正值。先具体讨论第一激发能级($n=2$)

$$E_2^0=-\frac{Z^2e^2}{(4\pi\varepsilon_0)8a_\mu} \tag{8.3-8}$$

的情况，它相应有 8 个简并态，态矢量$\{|2lmsm_s\rangle\}$的"轨道"运动部分在坐标$\boldsymbol{r}$表象的波函数和自旋部分在$\hat{S}_z$表象的矩阵分别为

$$\psi_{200}(\boldsymbol{r}),\psi_{210}(\boldsymbol{r}),\psi_{211}(\boldsymbol{r}),\psi_{21-1}(\boldsymbol{r}) \tag{8.3-9}$$

和

$$\chi_{\frac{1}{2}}(s_z)=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},\quad \chi_{-\frac{1}{2}}(s_z)=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} \tag{8.3-10}$$

必须应用简并情况的定态微扰论来计算能量的一级修正值和正确的零级近似态矢量。由定态微扰论中的久期方程式(7.1-55)，有

$$\det|H'_{ij}-E_2^{(1)}\delta_{ij}|=0,\qquad i,j=1,2,\cdots,8 \tag{8.3-11}$$

式中

$$H'_{ij}=\langle\phi_i|e\varepsilon\hat{z}|\phi_j\rangle,\qquad i,j=1,2,\cdots,8 \tag{8.3-12}$$

是微扰算符$\hat{H}'$式(8.3-5)在$\hat{H}_0$表象(E_2^0的 8 个简并定态态矢量张成的子空间中)的第i行第j列矩阵元。基矢量在$(\boldsymbol{r},\hat{S}_z)$共同表象为(参见式(3.3-58)和式(4.2-44))

$$\phi_1=\psi_{200}(\boldsymbol{r})\chi_{\frac{1}{2}}(s_z)=\frac{1}{\sqrt{8\pi}}\left(\frac{Z}{a_\mu}\right)^{3/2}\left(1-\frac{Zr}{2a_\mu}\right)\mathrm{e}^{-Zr/2a_\mu}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},$$

$$\phi_2=\psi_{210}(\boldsymbol{r})\chi_{\frac{1}{2}}(s_z)=\frac{1}{\sqrt{32\pi}}\left(\frac{Z}{a_\mu}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_\mu}\right)\mathrm{e}^{-Zr/2a_\mu}\cos\theta\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},$$

$$\phi_3=\psi_{211}(\boldsymbol{r})\chi_{\frac{1}{2}}(s_z)=-\frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_\mu}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_\mu}\right)\mathrm{e}^{-Zr/2a_\mu}\sin\theta\,\mathrm{e}^{i\varphi}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},$$

$$\phi_4=\psi_{21-1}(\boldsymbol{r})\chi_{\frac{1}{2}}(s_z)=\frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_\mu}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_\mu}\right)\mathrm{e}^{-Zr/2a_\mu}\sin\theta\,\mathrm{e}^{-i\varphi}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},$$

$$\phi_5=\psi_{200}(\boldsymbol{r})\chi_{-\frac{1}{2}}(s_z),\qquad \phi_6=\psi_{210}(\boldsymbol{r})\chi_{-\frac{1}{2}}(s_z),$$

$$\phi_7 = \psi_{211}(\boldsymbol{r})\chi_{-1/2}(s_z), \qquad \phi_8 = \psi_{21-1}(\boldsymbol{r})\chi_{-1/2}(s_z), \tag{8.3-13}$$

具体计算得到

$$H'_{12} = < 200\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,|e\varepsilon\hat{z}|\,210\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2} >$$

$$= \int \psi^*_{200}(\boldsymbol{r}) e\varepsilon r\cos\theta \psi_{210}(\boldsymbol{r}) r^2 \sin\theta \mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$$

$$= -3e\frac{a_\mu}{Z}\varepsilon \tag{8.3-14}$$

并且有

$$H'_{56} = H'_{65} = H'_{21} = H'_{12} \tag{8.3-15}$$

其余矩阵元 H'_{ij} 均等于零。代入久期方程式(8.3-11)，有

$$\det\begin{vmatrix} -E_2^{(1)} & -3e\frac{a_\mu}{Z}\varepsilon & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -3e\frac{a_\mu}{Z}\varepsilon & -E_2^{(1)} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} & -3e\frac{a_\mu}{Z}\varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -3e\frac{a_\mu}{Z}\varepsilon & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \tag{8.3-16}$$

解方程得到第一激发能级 E_2^0 的一级修正

$$E_2^{(1)} = 0,0,\pm 3e\frac{a_\mu}{Z}\varepsilon;\quad 0,0,\pm 3e\frac{a_\mu}{Z}\varepsilon \tag{8.3-17}$$

将每一个 $E_2^{(1)}$ 值代回方程式(7.1-54)，可以求出相应于体系能量一级近似 $E_2^{(0)}+E_2^{(1)}$ 各个值的正确零级近似已归一化态矢量

$$\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r},s_z) = \sum_{i=1}^{8} C_i\phi_i(\boldsymbol{r},s_z) \tag{8.3-18}$$

相应于 $E_2 \simeq E_2^0 + E_2^{(1)}$、 $E_2^{(1)} = 0$，有

$$\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r},s_z) = \psi_{211}(\boldsymbol{r})\chi_{m_s}(s_z), \qquad m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \tag{8.3-19}$$

和

$$\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r},s_z)=\psi_{21-1}(\boldsymbol{r})\chi_{m_s}(s_z),\qquad m_s=\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\quad(8.3\text{-}20)$$

相应于 $E_2^{(1)}=+3e\dfrac{a_\mu}{Z}\varepsilon$，有

$$\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r},s_z)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{200}(\boldsymbol{r})-\psi_{210}(\boldsymbol{r})]\chi_{m_s}(s_z),$$

$$m_s=\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\qquad(8.3\text{-}21)$$

相应于 $E_2^{(1)}=-3e\dfrac{a_\mu}{Z}\varepsilon$，有

$$\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r},3s_z)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{200}(\boldsymbol{r})+\psi_{210}(\boldsymbol{r})]\chi_{m_s}(s_z),$$

$$m_s=\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\qquad(8.3\text{-}22)$$

可以看出，氢原子和类氢离子在电场中第一激发能级 E_2^0 计入一级修正后分裂为 3 个等间距的子能级，如图 8.3-1 示意，子能级的间距正比于电场强度的大小 ε。外电场使原子能量 E_2^0 的简并部分地

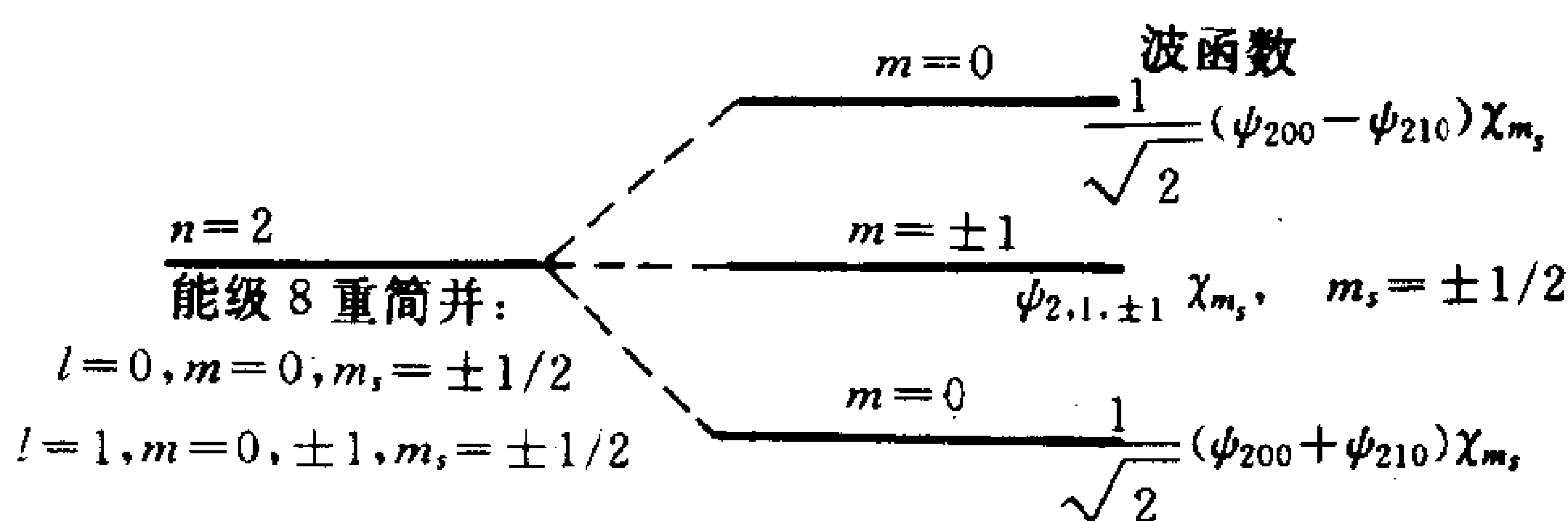


图 8.3-1　氢原子 $n=2$ 能级的线性斯塔克分裂

解除，轨道角量子数 $l=1$、磁量子数 $m=\pm1$ 的态 $\psi_{211}(\boldsymbol{r})\chi_{m_s}(s_z)$ 和 $\psi_{21-1}(\boldsymbol{r})\chi_{m_s}(s_z)$ 保持对能量 E_2^0 简并，而 $l=0$ 和 1、$m=0$ 的态 $\psi_{200}(\boldsymbol{r})\chi_{m_s}(s_z)$ 和 $\psi_{210}(\boldsymbol{r})\chi_{m_s}(s_z)$ 叠加成新的态 $\dfrac{1}{\sqrt{2}}$ $[\psi_{200}(\boldsymbol{r})\mp\psi_{210}(\boldsymbol{r})]\chi_{m_s}(s_z)$，相应于两个不同的子能级 $E_2^0\pm3e\dfrac{a_\mu}{Z}\varepsilon$。氢原子和类氢离子的定态能量 E_n^0 对角量子数 l 简并，使得有相同

量子数 n 和 m 而不同 l 的定态可以叠加成新的定态，它们由所谓正确的零级近似态矢量描述。

类同于上面的讨论，可以求得原子在电场中第二激发能级 E_3^0 的一级修正，这个能级在计入一级修正后分裂成 5 个等间距的子能级：

$$E_3 \simeq E_3^0 + E_3^{(1)}, \qquad E_3^0 = -\frac{Z^2e^2}{(4\pi\varepsilon_0)18a_\mu};$$

$$E_3^{(1)}=0, \quad \pm\frac{9}{2}e\,\frac{a_\mu}{Z}\varepsilon, \quad \pm 9e\,\frac{a_\mu}{Z}\varepsilon \tag{8.3-23}$$

相应的正确零级近似已归一化态矢量分别为：

$$E_3^{(1)} = 0, \Psi^{(0)}(\boldsymbol{r},s_z) = \psi_{322}(\boldsymbol{r})\chi_{m_s}(s_z)、\psi_{32-2}(\boldsymbol{r})\chi_{m_s}(s_z)、$$

$$\frac{1}{\sqrt{3}}[\sqrt{2}\,\psi_{320}(\boldsymbol{r}) - \psi_{300}(\boldsymbol{r})]\chi_{m_s}(s_z) \tag{8.3-24}$$

$$E_3^{(1)}=+\frac{9}{2}e\,\frac{a_\mu}{Z}\varepsilon,$$

$$\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r},s_z)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{311}(\boldsymbol{r}) - \psi_{321}(\boldsymbol{r})]\chi_{m_s}(s_z)、$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{31-1}(\boldsymbol{r}) - \psi_{32-1}(\boldsymbol{r})]\chi_{m_s}(s_z) \tag{8.3-25}$$

$$E_3^{(1)}=-\frac{9}{2}e\,\frac{a_\mu}{Z}\varepsilon,$$

$$\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r},s_z)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{311}(\boldsymbol{r}) + \psi_{321}(\boldsymbol{r})]\chi_{m_s}(s_z)、$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{31-1}(\boldsymbol{r}) + \psi_{32-1}(\boldsymbol{r})]\chi_{m_s}(s_z) \tag{8.3-26}$$

$$E_3^{(1)}=+9e\,\frac{a_\mu}{Z}\varepsilon,$$

$$\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r},s_z)=[-\frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{300}(\boldsymbol{r}) + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{310}(\boldsymbol{r})$$

$$-\frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{320}(\boldsymbol{r})]\chi_{m_s}(s_z) \tag{8.3-27}$$

$$E_3^{(1)} = -9e\frac{a_\mu}{Z}\varepsilon,$$

$$\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r}, s_z) = \left[-\frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{300}(\boldsymbol{r}) - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{310}(\boldsymbol{r}) - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{320}(\boldsymbol{r})\right]\chi_{m_s}(s_z) \qquad (8.3\text{-}28)$$

同样可求得原子在电场中更高激发能级由一级修正而分裂成的子能级。分裂总是等间距的，子能级的间距正比于电场强度的大小 ε。

氢原子和类氢离子的光谱线因此发生分裂，分线之间波数差 $\delta\tilde{\nu}$ 显然也与电场强度的大小 ε 成线性关系。图 8.3-2 示出氢原子光谱巴耳末线系第一条谱线(H_α 线)的线性斯塔克分裂。所对应的能级之间跃迁须满足电偶极辐射选择定则〔见式(7.3-31)〕：

$$\Delta m = 0、\pm 1, \qquad \Delta m_s = 0 \qquad (8.3\text{-}29)$$

由此可知，氢原子在电场中 H_α 线应分裂成 15 条分线，其中 7 条是对应于 $\Delta m = \pm 1$ 跃迁的称为 σ 线，8 条对应于 $\Delta m = 0$ 的跃迁，

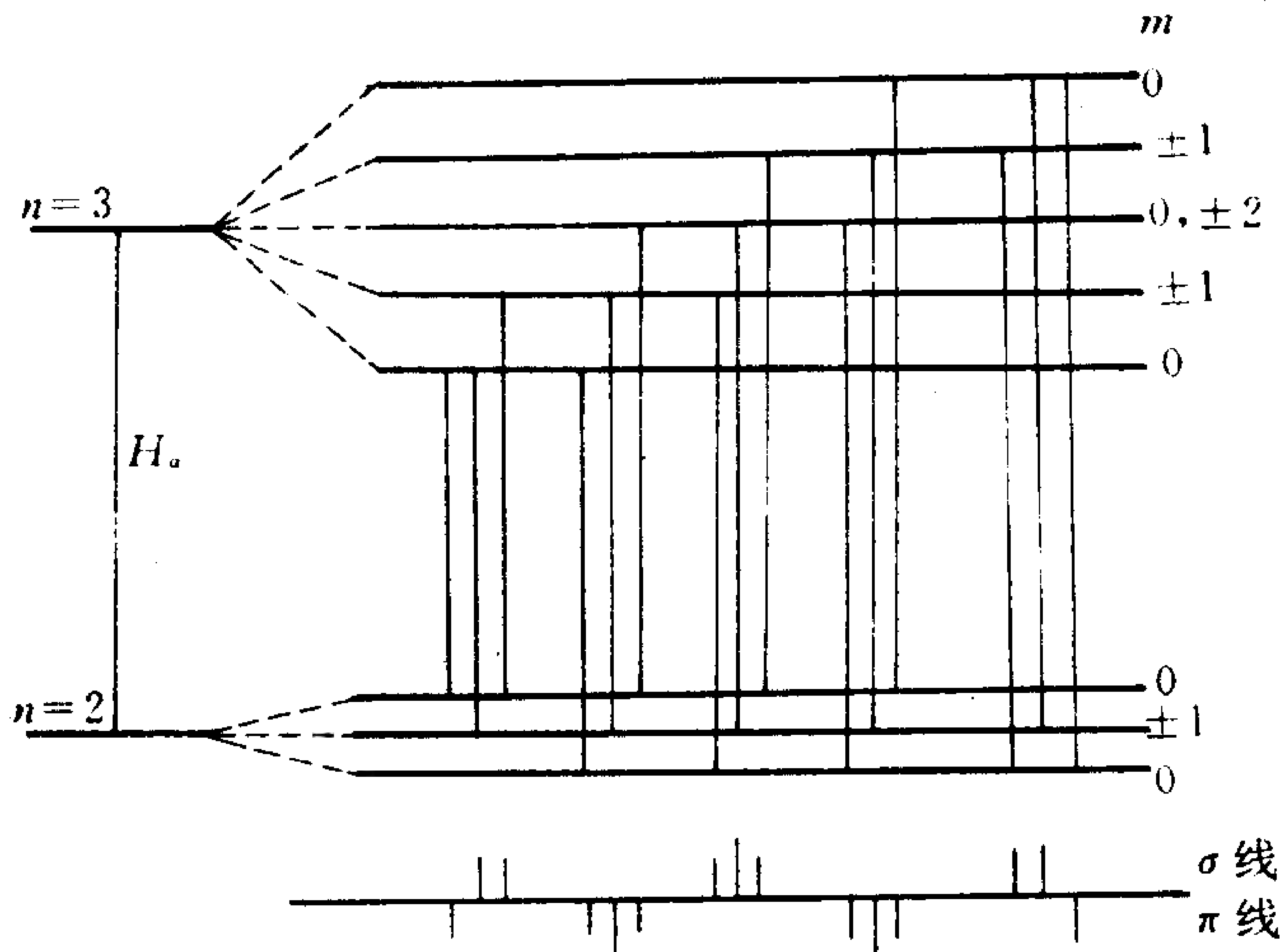


图 8.3-2　氢原子光谱 H_α 线的线性斯塔克分裂

称为 π 线。但实际上，图中两侧的 6 条分线强度很弱，不易观察，通

常只能观测到 9 条分线(3 条 σ 线和 6 条 π 线)。由于氢原子在电场中基能级不发生分裂,所以赖曼线系的光谱线分裂成的分线条数相对地少些,第 1 条谱线($L_y\alpha$ 线)分裂成 3 条分线(一条 σ 线和两条 π 线)。

8.3-2　平方斯塔克效应

现在讨论在外恒定均匀强电场中的碱金属原子。算符 $\hat{H}_0$ 式(8.3-6)改写为

$$\hat{H}_0=\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2\mu}+V(r) \tag{8.3-30}$$

式中 $V(r)$ 是原子中的价电子在原子实势场中的势能算符,假定势场是中心场,但不会是点电荷的库仑场。算符 $\hat{H}_0$ 的本征值 E_{nl}^0 由 n 和 l 两个量子数表征,相应的归一化本征矢量记为 $|nlmsm_s>$,可见能量 E_{nl}^0 有 $2(2l+1)$ 度简并($m=l,l-1,\cdots,-l;s=\frac{1}{2}$ 而 $m_s=\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$)。

碱金属原子在微扰项 $\hat{H}'$ 式(8.3-5)作用下任一定态(包括基态和任意激发态)的能量 E_{nl}^0 的一级修正值都等于零。这是因为,简并情况定态微扰论的久期方程式(7.1-55)中矩阵元

$$\begin{aligned}<\phi_j|\hat{H}_{\text{eff}}^{(1)}|\phi_i> &= <nlm'sm'_s|\hat{H}'|nlmsm_s>\\ &= e\varepsilon<nlm'|\hat{z}|nlm>\delta_{m'_sm_s}\end{aligned}$$

而

$$\begin{aligned}<nlm'|\hat{z}|nlm> &= \int\psi_{nlm'}^*(\boldsymbol{r})r\cos\theta\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})r^2\mathrm{d}r\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi\\ &= \int_0^\infty R_{nl}^2(r)r^3\mathrm{d}rN_{lm'}N_{lm}\int_0^\pi P_l^{m'}(\cos\theta)P_l^m(\cos\theta)\cos\theta\sin\theta\mathrm{d}\theta\\ &\quad\cdot\int_0^{2\pi}\mathrm{e}^{-i(m'-m)\varphi}\mathrm{d}\varphi\\ &= <r>_{nl,nl}N_{lm}^2\int_{-1}^1[P_l^m(\zeta)]^2\zeta\mathrm{d}\zeta\cdot 2\pi\delta_{m'm}\\ &= 0\end{aligned} \tag{8.3-31}$$

式中已经记 $\cos\theta=\zeta$ 和

$$\int_0^\infty R_{n'l'}(r) r R_{nl}(r) r^2 \mathrm{d}r = \langle r \rangle_{n'l',nl} \tag{8.3-32}$$

N_{lm}是球谐函数

$$Y_{lm}(\theta,\varphi)=N_{lm}\mathrm{P}_l^m(\cos\theta)\mathrm{e}^{im\varphi}$$

的归一化常数

$$N_{lm}=(-1)^m\left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{8.3-33}$$

矩阵元$\langle nlm'|\hat{z}|nlm\rangle$式(8.3-31)等于零是由于式中$[\mathrm{P}_l^m(\zeta)]^2\zeta$是奇函数。事实上,碱金属原子的定态能量 E_{nl}^0对角量子数 l 已经解除了简并,不同角量子数 l 的定态不能叠加以构成相同能量的新定态,原先的定态态矢量就是正确的零级近似态矢量。

下一步求碱金属原子定态能量 E_{nl}^0的二级修正。应用简并情况的定态微扰论,久期方程式(7.1-55)中矩阵元

$$\begin{aligned}
&\langle\phi_j|\hat{H}_{\mathrm{eff}}^{(2)}|\phi_i\rangle=\langle nlm'sm'_s|\hat{H}'\hat{R}\hat{H}'|nlmsm_s\rangle \\
&=\sum_{n''l''m''m''_s}{}' \frac{\langle nlm'sm'_s|\hat{H}'|n''l''m''m''_s\rangle\langle n''l''m''sm''_s|\hat{H}'|nlmsm_s\rangle}{E_{nl}^0-E_{n''l''}^0} \\
&=e^2\varepsilon^2\delta_{m'm}\delta_{m'_sm_s}\sum_{n''l''}{}' \frac{|\langle n''l''m|\hat{z}|nlm\rangle|^2}{E_{nl}^0-E_{n''l''}^0}
\end{aligned}$$

利用关于缔合勒让德多项式的递推公式

$$\zeta\mathrm{P}_l^m(\zeta)=\frac{l+m}{2l+1}\mathrm{P}_{l-1}^m(\zeta)+\frac{l-m+1}{2l+1}\mathrm{P}_{l+1}^m(\zeta) \tag{8.3-34}$$

和缔合勒让德多项式的正交归一性表示式

$$\int_{-1}^1 \mathrm{P}_{l'}^m(\zeta)\mathrm{P}_l^m(\zeta)\mathrm{d}\zeta=\frac{2(l+m)!}{(2l+1)(l-m)!}\delta_{l'l} \tag{8.3-35}$$

则上式中的矩阵元

$$\begin{aligned}
&\langle n''l''m|\hat{z}|nlm\rangle \\
&=\int_0^\infty R_{n''l''}(r) r R_{nl}^{(r)} r^2 \mathrm{d}r \\
&\quad\cdot 2\pi N_{l''m}N_{lm}\int_0^\pi \mathrm{P}_{l''}^m(\cos\theta)\mathrm{P}_l^m(\cos\theta)\cos\theta\sin\theta\mathrm{d}\theta
\end{aligned}$$

$$= \langle r \rangle_{n''l'',nl}\left(\sqrt{\frac{l^2-m^2}{4l^2-1}}\delta_{l''l-1}+\sqrt{\frac{(l+1)^2-m^2}{4(l+1)^2-1}}\delta_{l''l+1}\right)$$

因此能量二级修正

$$E^{(2)}_{nl|m|} = e^2\varepsilon^2\Big[\frac{l^2-m^2}{4l^2-1}\sum_{n''}\frac{\langle r\rangle^2_{n''l-1,nl}}{E^0_{nl}-E^0_{n''l-1}} + \frac{(l+1)^2-m^2}{4(l+1)^2-1}\sum_{n''}\frac{\langle r\rangle^2_{n''l+1,nl}}{E^0_{nl}-E^0_{n''l+1}}\Big] \qquad (8.3\text{-}36)$$

与磁量子数的平方 m^2 也有关。其中,$l=0$ 能级的二级修正为

$$E^{(2)}_{n00}=\frac{1}{3}e^2\varepsilon^2\sum_{n''}\frac{\langle r\rangle^2_{n''1,n0}}{E^2_{n0}-E^2_{n''1}} \qquad (8.3\text{-}37)$$

于是,碱金属原子在电场中定态能量的二级所近似式为

$$E_{nl|m|}\simeq E^0_{nl}+0+E^{(2)}_{nl|m|} \qquad (8.3\text{-}38)$$

可知能级 E^0_{nl} 分裂成 $l+1$ 个子能级,子能级的间距与电场强度大小的平方 ε^2 成正比;其中,$l=0$ 的能级 E^0_{n0} 不发生分裂,但有位移,位移的程度也与 ε^2 成正比。

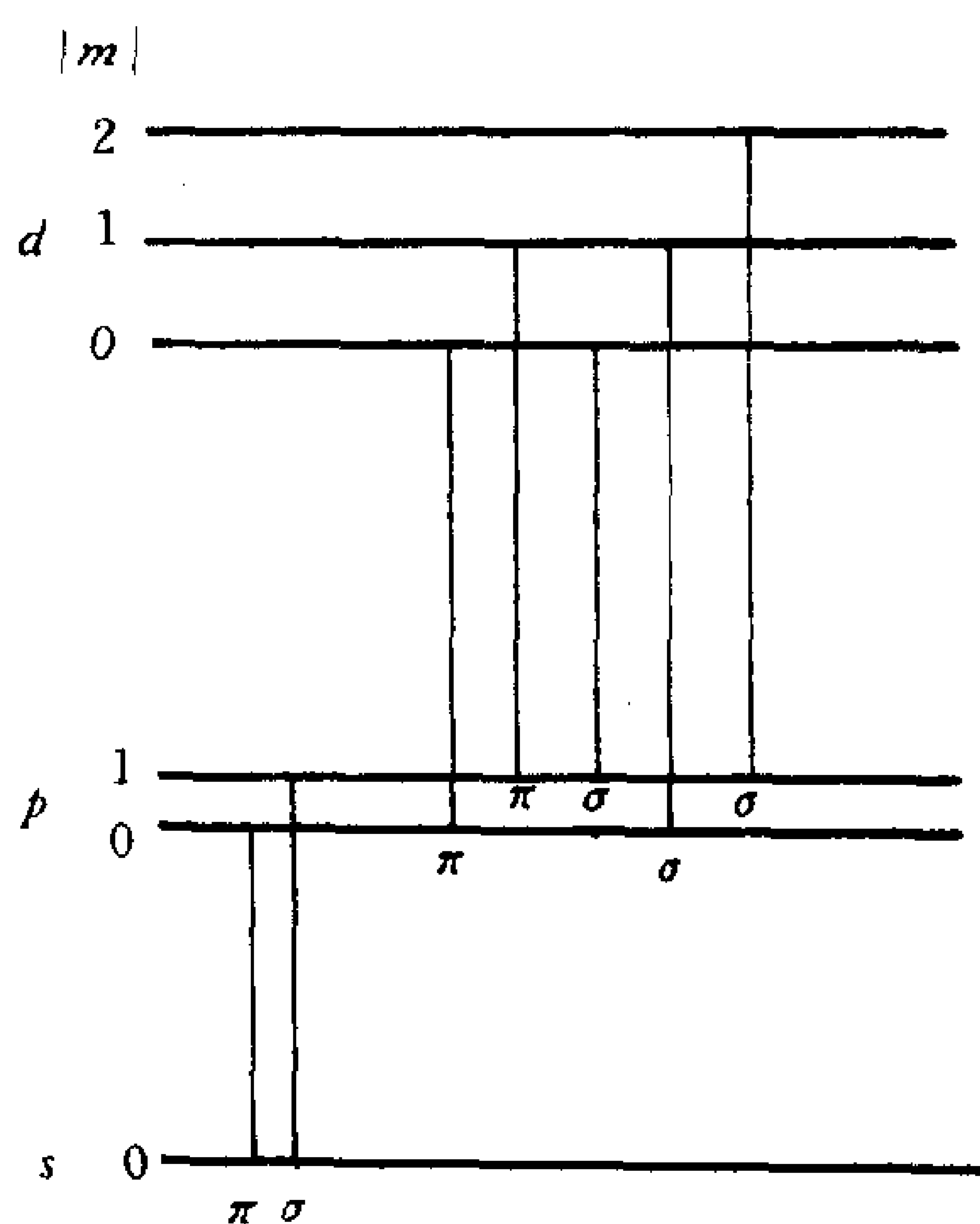


图 8.3-3　碱金属原子光谱线的平方斯塔克分裂

由此,碱金属原子在外电场中光谱线将发生分裂,分线之间波数差 $\delta\tilde{\nu}$ 也与电场强度大小的平方 ε^2 成正比。按照电偶极辐射选择定则式(7.3-31),主线系的每一条光谱线分裂成两条,一条是 σ 线,另一条是 π 线;第二辅线系的情况同主线系的一样;但是第一辅线系的每一条光谱线分裂成 5 条,其中 3 条是 σ 线,另 2 条是 π 线。如图 8.3-3 所示。

8.3-3 原子的电偶极矩和电极化率

将原子在外恒定均匀电场 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 中的定态能量写成

$$E=E_0-\boldsymbol{D}\cdot\boldsymbol{\varepsilon}-\frac{1}{2}\alpha\varepsilon^2+\cdots \tag{8.3-39}$$

式中:$\boldsymbol{D}$ 是原子的固有电偶极矩;α 称为原子的电极化率,它对应于原子还附加有一个由电场感生的电偶极矩

$$\boldsymbol{D}'=\alpha\boldsymbol{\varepsilon} \tag{8.3-40}$$

首先讨论在强电场中的氢原子和类氢离子。设电场的方向沿 z 轴。由本节 8.3-1 段所述知,原子基态能量的一级修正 $E_1^{(1)}=0$,表明原子在基态下没有固有电偶极矩。第一激发能级的一级修正 $E_2^{(1)}=0,0,+3e\frac{a_\mu}{Z}\varepsilon,-3e\frac{a_\mu}{Z}\varepsilon$,分别表明原子在态 $\psi_{211}(\boldsymbol{r})\chi_{\pm\frac{1}{2}}(s_z)$ 和态 $\psi_{21-1}(\boldsymbol{r})\chi_{\pm\frac{1}{2}}(s_z)$ 下没有固有电偶极矩,而在态 $\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{200}(\boldsymbol{r})-\psi_{210}(\boldsymbol{r})]\chi_{\pm\frac{1}{2}}(s_z)$ 下具有固有电偶极矩,其大小为 $3e\frac{a_\mu}{Z}$、方向逆 z 轴方向,在态 $\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{200}(\boldsymbol{r})+\psi_{210}(\boldsymbol{r})]\chi_{\pm\frac{1}{2}}(s_z)$ 下也有固有电偶极矩,其大小为 $3e\frac{a_\mu}{Z}$ 但方向顺 z 轴方向。原子内的电子在

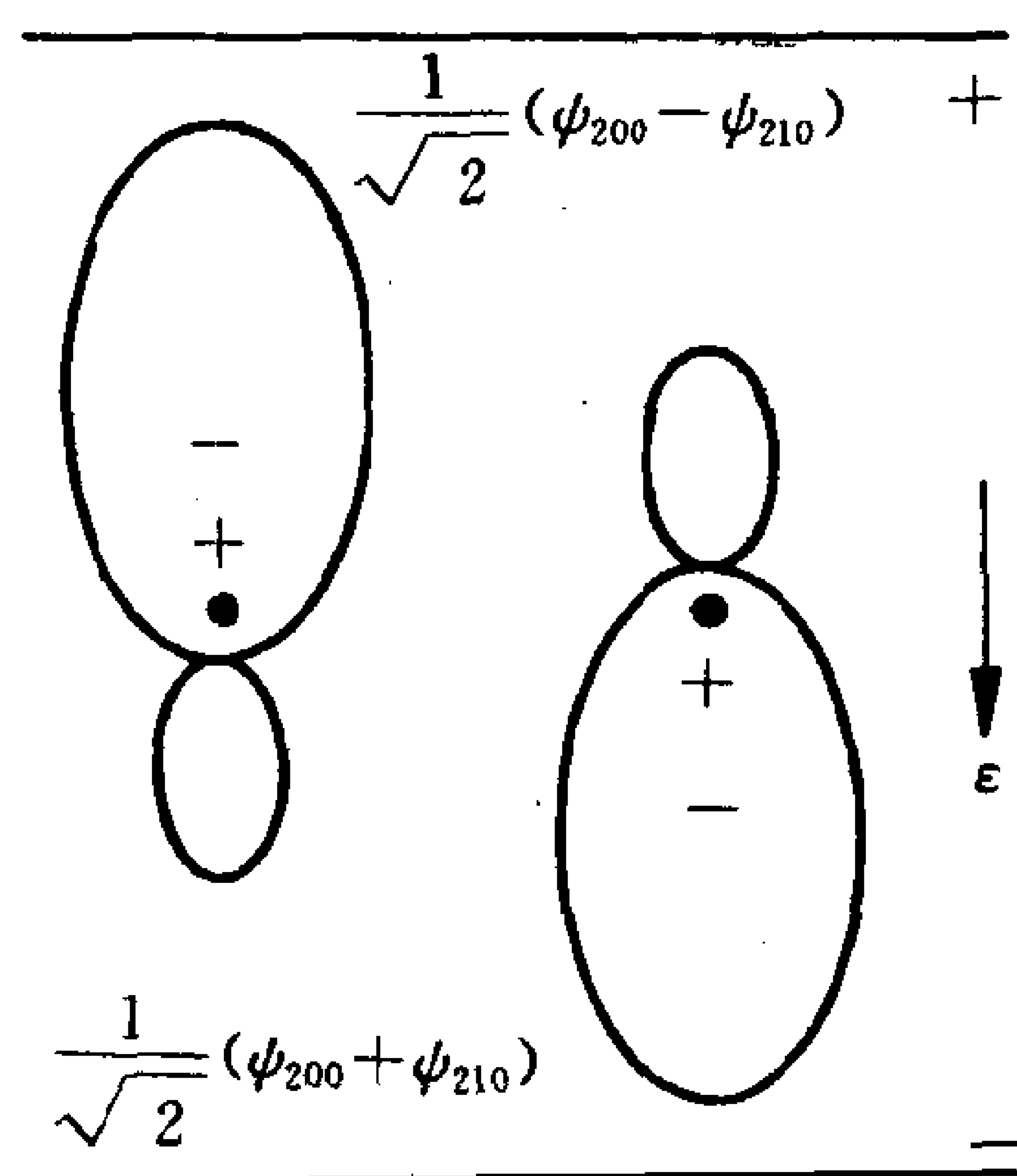


图 8.3-4 氢原子在电场 ε 中在态 $\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200}\pm\psi_{210})$ 下具有固有电偶极矩示意图

态 $\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{200}(\boldsymbol{r})\mp\psi_{210}(\boldsymbol{r})]$ 下坐标几率密度的分布如图 8.3-4 示意,可以看出原子内负电荷的重心不在核处。原子具有大小为 $3e\frac{a_\mu}{Z}$、方向逆或顺着外电场方向的固有电偶极矩,故原子与外电场耦

合有附加能量$\pm 3e\frac{a_\mu}{Z}\varepsilon$。同样，可以讨论原子在更高激发态下的情况。

现在来求氢原子和类氢离子的电极化率。具体的计算中设原子处于基态。原子基态的能量二级修正为

$$E_1^{(2)}=\sum_{\substack{nlmm_s\\ \text{及}E^0>0}}{}'\frac{|<100sm_s'|e\varepsilon\hat{z}|nlmsm_s>|^2}{E_1^0-E_n^0} \qquad (8.3\text{-}41)$$

式中，右边的求和$\sum'$不包括基态，但注意应该包括对应于能量E^0大于零的所有自由定态。矩阵元

$$\begin{aligned}&<100sm_s'|e\varepsilon\hat{z}|nlmsm_s>\\&=e\varepsilon<100|\hat{z}|nlm>\delta_{m_s'm_s}\end{aligned} \qquad (8.3\text{-}42)$$

精确计算$E_1^{(2)}$式(8.3-41)比较繁琐，但是可以作近似估计。一方面，因为$E_1^0<E_n^0(n>1)$，故$E_1^{(2)}<0$，有

$$\begin{aligned}E_1^{(2)}&=-e^2\varepsilon^2\sum_{\substack{nlmm_s\\ \text{及}E^0>0}}{}'\frac{|<100sm_s'|\hat{z}|nlmsm_s>|^2}{E_n^0-E_1^0}\\&>-\frac{e^2\varepsilon^2}{E_2^0-E_1^0}\sum_{\substack{nlmm_s\\ \text{及}E^0>0}}{}'<100sm_s'|\hat{z}|nlmsm_s>\\&\quad\cdot<nlmsm_s|\hat{z}|100sm_s'>\\&=-\frac{e^2\varepsilon^2}{E_2^0-E_1^0}\sum_{\substack{nlmm_s\\ \text{及}E^0>0}}<100sm_s'|\hat{z}|nlmsm_s>\\&\quad\cdot<nlmsm_s|\hat{z}|100sm_s'>\\&=-\frac{e^2\varepsilon^2}{E_2^0-E_1^0}<100sm_s'|\hat{z}^2|100sm_s'>\\&=-\frac{e^2\varepsilon^2}{E_2^0-E_1^0}\cdot\frac{1}{3}<100|\hat{r}^2|100>\end{aligned}$$

式中已经用到式(8.3-31)和基矢量组的完备性表示式

$$\sum_{\substack{nlmm_s \\ 及E^0>0}} |nlmsm_s><nlmsm_s| = \hat{1}$$

式中求和包括了正能量的自由定态。再利用 E_n^0 式(4.3-4)和可以通过具体计算得到的表示式

$$<r^2>_{nl,nl} \equiv \int_0^\infty R_{nl}(r) r^2 R_{nl}(r) r^2 \mathrm{d}r$$

$$= \frac{n^2[5n^2 + 1 - 3l(l+1)]}{2} \left(\frac{a_\mu}{Z}\right)^2 \quad (8.3\text{-}43)$$

有

$$<100|\hat{r}^2|100> = <r^2>_{10,10} = 3\left(\frac{a_\mu}{Z_i}\right)^2,$$

得

$$E_1^{(2)} > -\frac{8}{3}(4\pi\varepsilon_0)\frac{a_\mu^3}{Z^4}\varepsilon^2$$

另一方面，如果 $E_1^{(2)}$ 式(8.3-41)右边求和号下只取一项，有

$$E_1^{(2)} = -e^2\varepsilon^2 \sum_{\substack{nlmm_s \\ 及E^0>0}}{}' \frac{|<nlmsm_s|\hat{z}|100sm_s'>|^2}{E_n^0 - E_1^0}$$

$$= -e^2\varepsilon^2 \sum_{n及E^0>0}{}' \frac{|<n10|\hat{z}|100>|^2}{E_n^0 - E_1^0}$$

$$< -e^2\varepsilon^2 \frac{|<210|\hat{z}|100>|^2}{E_2^0 - E_1^0}$$

式中已经用到

$$<nlm|\hat{z}|100> = 0, \qquad 若\ l \neq 1$$

再计算出

$$<210|\hat{z}|100> = \int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi} \psi_{210}^*(\boldsymbol{r}) r\cos\theta \psi_{100}(\boldsymbol{r}) r^2 \mathrm{d}r \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi$$

$$= 4\sqrt{2}\left(\frac{2}{3}\right)^5 \frac{a_\mu}{Z}$$

得

$$E_1^{(2)}<-\frac{2^{15}}{3^{10}}\left[\frac{8}{3}(4\pi\varepsilon_0)\frac{a_\mu^3}{Z^4}\varepsilon^2\right]$$

综合上述两方面，得到

$$-2.67(4\pi\varepsilon_0)\frac{a_\mu^3}{Z^4}\varepsilon^2<E_1^{(2)}<-1.48(4\pi\varepsilon_0)\frac{a_\mu^3}{Z^4}\varepsilon^2 \quad (8.3\text{-}44)$$

1957 年，贝特(H. A. Bethe)和萨波特(E. E. Salpeter)给出精确计算的结果为

$$E_1^{(2)}=-\frac{9}{4}(4\pi\varepsilon_0)\frac{a_\mu^3}{Z^4}\varepsilon^2=-3.71\times10^{-41}\frac{\varepsilon^2}{Z^4}\text{焦耳} \quad (8.3\text{-}45)$$

于是，氢原子和类氢离子基态能量的二级近似为

$$\begin{aligned}E_1 &\simeq E_1^0+E_1^{(1)}+E_1^{(2)}\\ &=-\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)2a_\mu}+0-\frac{9}{4}(4\pi\varepsilon_0)\frac{a_\mu^3}{Z^4}\varepsilon^2\end{aligned} \quad (8.3\text{-}46)$$

由此看出，原子在外电场中基态能量没有分裂而是移动了量 $E_1^{(2)}$。这个量很小，对于氢原子($Z=1$)来说，当电场强度 $\varepsilon=10^8\,\frac{\text{伏特}}{\text{米}}$，有 $E_1^{(2)}=-3.71\times10^{-25}$焦耳$=-2.32\times10^{-6}$电子伏特。这个量是与电场强度的平方 ε^2 成正比的。

氢原子和类氢离子在基态下的电极化率由比较式(8.3-39)和式(8.3-46)得为

$$\alpha=-\frac{\partial^2 E_1}{\partial\varepsilon^2}\bigg|_{\varepsilon=0}=\frac{9}{2}(4\pi\varepsilon_0)\frac{a_\mu^3}{Z^4}=7.42\times10^{-41}Z^{-41}\text{法拉}\cdot\text{米}^2$$

$$(8.3\text{-}47)$$

同理，由应用简并情况的定态微扰论计算原子激发能级的二级修正可以求得原子在各个相应激发定态下的电极化率，其值一般来说非常小。

下面再讨论在强电场中的碱金属原子。由本节 8.3-2 段所述可知，原子在电场中任一定态的能量一级修正值都等于零，因而零级能量 E_{nl}^0 相应的每一个定态态矢量 $\psi_{nlm}(r)\chi_{m_s}(s_z)$ 都是正确的零级近似态矢量，可见原子在每一个定态下都无固有电偶极矩。

碱金属原子在定态下的电极化率表示式可以直接由式(8.3-36)得出。

8.3-4 原子的场致电离

实验观测到，当外电场增至非常强，原子光谱线会依次消失(例如氢原子光谱巴耳末线系中 H_γ 诸线比 H_β 诸线消失得早，H_δ 线又比 H_γ 线消失得早，等等)，电子会从原子中脱离出来。这称为原子在外电场作用下的电离现象。

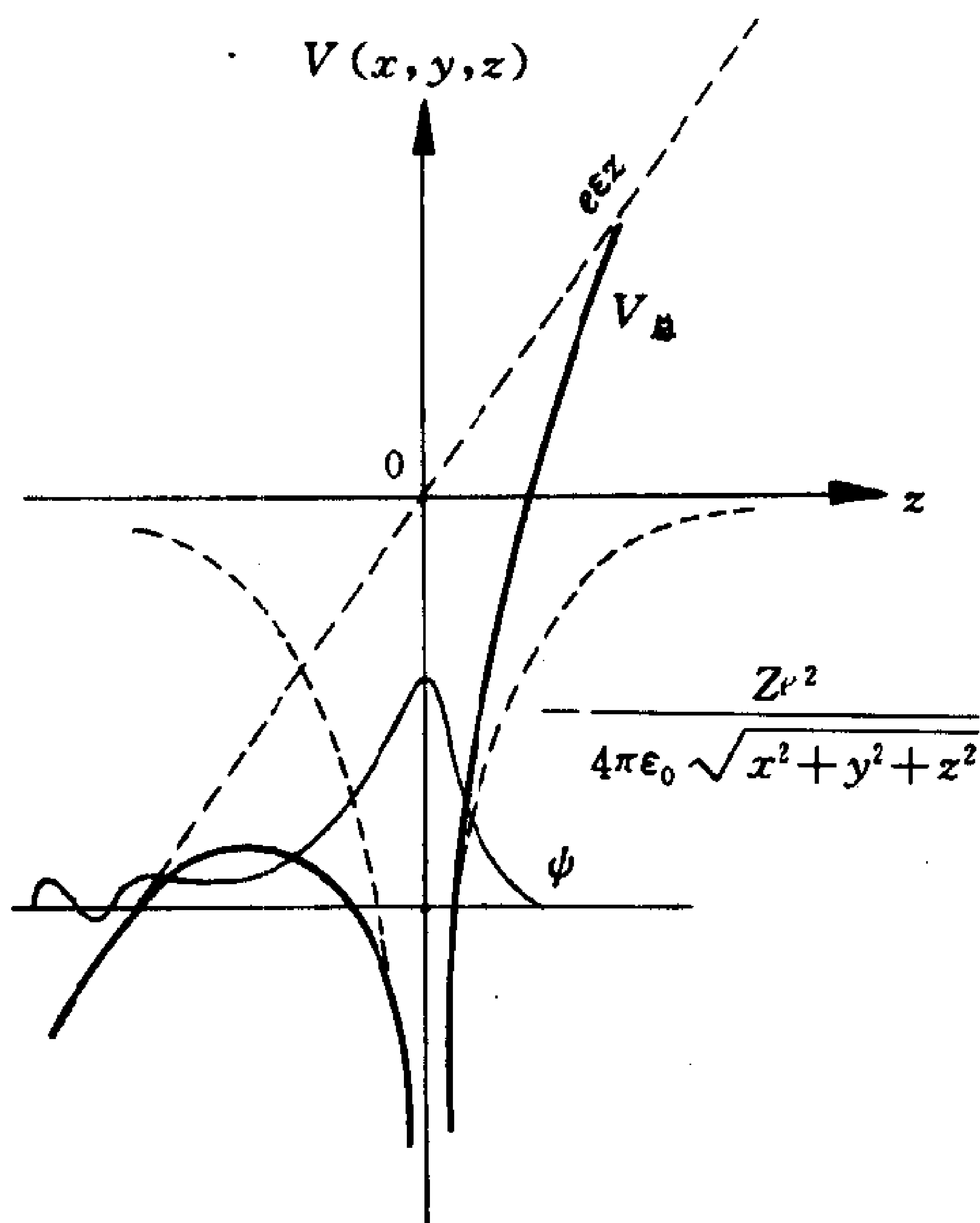


图 8.3-5　氢原子场致电离的原理示意图

这个现象可以解释如下。具体以氢原子为例，设外电场方向沿 z 轴，原子的总势能由式(8.3-2)知为

$$V_{总}=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+e\varepsilon z \tag{8.3-48}$$

它作为 z 的函数(固定 x 和 y)，其曲线的形状如图 8.3-5 中实线所示。可见，电子在 z 轴的负方向上遇到一个势垒。当外电场不十分强，则势垒的宽度相当大并且高度也很高，故电子穿透势垒的几率近于零，仍然束缚在原子内部，电场的作用只是使原子定态的能级和态函数受到微扰。但是，当外电场非常强，势垒就会变得相当窄也相当低，处在高激发能级的电子就有较大的几率穿透这个势垒脱离原子(发生游离)，而不一定通过发射光量子跃迁到较低能级去。这个现象是隧道效应的一个实例。奥本海默(J. Oppenheimer)于 1928 年首先指出了原子被电场电离的可能

性。

习　题

8-1　带电荷 q 的粒子在恒定均匀磁场中运动处于定态 $\psi_{nmp_z}(\boldsymbol{r})$（见本书例 8.1-1），求电流密度。

答：$j_\rho=0, j_z=\frac{qp_z}{\mu}|\psi_{nmp_z}(\boldsymbol{r})|^2, j_\varphi=(\frac{qm\hbar}{\mu\rho}-\frac{q^2B\rho}{2\mu})|\psi_{nmp_z}(\boldsymbol{r})|^2$

8-2　带电荷 q 的平面转子置于恒定均匀磁场 $\boldsymbol{B}$ 中，$\boldsymbol{B}$ 的方向垂直于转子运动的平面。求

（1）　体系定态能级的表示式；

（2）　体系的磁矩和磁化率。

答：（1）　$E_m=\frac{m^2\hbar^2}{2I}-\frac{qm\hbar B}{2\mu}+\frac{q^2IB^2}{8\mu^2}$

（2）磁矩 $M_z=\frac{qm\hbar}{2\mu}$，磁化率 $\chi=-\frac{q^2I}{4\mu^2}$

8-3　带电荷 q 的三维各向同性谐振子置于恒定均匀磁场 $\boldsymbol{B}$ 中。求

（1）　体系定态能级的表示式；

（2）　弱磁场情况下的体系基态磁化率。

答：采用柱坐标系，z 轴沿磁场 $\boldsymbol{B}$ 方向，取 $\boldsymbol{A}=\frac{1}{2}\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{r}$，

（1）　有定态波函数

$$\psi_{n_1mn_2}=Nf_{n_1m}(\rho)e^{im\varphi}\phi_{n_2}(z), n_2=0,1,2,\cdots, m=0,\pm1,\pm2,\cdots$$

相应能量

$$E_{n_1mn_2}=-\frac{qBm\hbar}{2\mu}+\hbar\sqrt{\omega^2+\frac{q^2B^2}{4\mu^2}}(2n_1+|m|+1)+\hbar\omega(n_2+\frac{1}{2})$$

（2）　基能级的量子数为 $n_1=n_2=0$、$m=0$，在弱磁场情况下有

$\frac{|q|B}{\mu}\ll\omega=\sqrt{\frac{k}{\mu}}$，故 $E_{000}\simeq\frac{3\hbar\omega}{2}+\frac{q^2\hbar B^2}{8\mu^2\omega}$，得磁化率 $\chi_0=-\frac{q^2\hbar}{4\mu^2\omega}$

8-4　带电荷 q 的粒子在中心势场 $V(r)$ 中运动，体系置于恒定均匀磁场 $\boldsymbol{B}$ 中，哈密顿算符为

$$\hat{H}=\frac{\hat{p}_x^2+\hat{p}_y^2}{2\mu}-\frac{q}{2\mu}\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\boldsymbol{B}+\frac{q^2}{8\mu}(\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{r})^2+\frac{\hat{p}_z^2}{2\mu}+V(r)$$

试在强磁场极限情况下，对于库仑势场 $V(r)=-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$，求体系基态能量。

答：记 $\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}_1, \hat{H}_0=\frac{\hat{p}_x^2+\hat{p}_y^2}{2\mu}-\frac{q}{2\mu}\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\boldsymbol{B}+\frac{q^2}{8\mu}(\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{r})^2$，

有

$$\hat{H}_0\psi_{n_\rho m}(\rho,\varphi)=\frac{1}{2}\hbar\omega_0(2n_\rho+|m|-\frac{q}{|q|}m+1)\psi_{n_\rho m}(\rho,\varphi), \omega_0=\frac{|q|B}{\mu}$$

由

$$\hat{H}\Psi(\rho,\varphi,z)=E\Psi(\rho,\varphi,z)$$

在外强磁场极限情况下近似有

$$\Psi(\rho,\varphi,z)\simeq\psi_{n_\rho m}(\rho,\varphi)f(z)$$

得 $f(z)$ 满足方程

$$\left(\frac{\hat{p}_z^2}{2\mu}+V_m(z)\right)f(z)=E'f(z)$$

式中

$$V_m(z)=\iint|\psi_{n_\rho m}(\rho,\varphi)|^2V(\sqrt{\rho^2+z^2})\rho d\rho d\varphi$$

体系能量 $E_{n_\rho m}\simeq\frac{1}{2}\hbar\omega_0(2n_\rho+|m|-\frac{q}{|q|}m+1)+E'$

对于氢原子，$V(r)=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$。体系在基态下，

$$\psi_{0m}(\rho,\varphi)=N\rho^{|m|}\exp[-(\frac{\rho}{2a_m})^2]e^{im\varphi}$$

式中 $a_m=(\frac{\hbar}{eB})^{1/2}$。$|\psi_{0m}(\rho,\varphi)|^2\rho$ 在 $\rho=[(2|m|+1)\frac{\hbar}{eB}]^{1/2}\underset{\text{记为}}{=\!=}\rho_m$ 处有尖锐的峰值。用 ρ_m 替代变量 ρ，则

$$V_m(z)\simeq-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0(\rho_m^2+z^2)^{1/2}}\simeq-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0(\rho_m+|z|)}$$

求解关于 $f(z)$ 的方程得

$$E'=-\frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2}\left(2\log(\frac{a_0}{\rho_m})\right)^2, \rho_m\ll a_0\text{(玻尔半径)}$$

$$E_{0m}=\frac{1}{2}\hbar\omega_0(|m|+m+1)-\frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2}[\log\frac{eBa_0^2}{\hbar(2|m|+1)}]^2$$

基态能量

$$E_{00}=\frac{e\hbar B}{2\mu}-\frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2}\left[\log\frac{eBa_0^2}{\hbar}\right]^2$$

对于类氢离子

$$E_{00}=\frac{e\hbar B}{2\mu}-\frac{Z^2\hbar^2}{2\mu a_0^2}\left[\log\frac{eBa_0^2}{\hbar Z^2}\right]^2$$

必须指出，这里若将$-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$视为微扰项，应用定态微扰论作计算失效。

8-5 自旋$s=\frac{1}{2}$（自旋磁矩为μ_0）、带电荷q的粒子在恒定均匀磁场中运动。求

(1) 体系能级和定态波函数；

(2) 电流密度。

答：(1) $E_{np_z m_s}=\frac{|q|\hbar B}{\mu}(n+\frac{1}{2})+\frac{p_z^2}{2\mu}-2\mu_0 B m_s$

(2) $\boldsymbol{j}_{电流}=\boldsymbol{j}_L+\boldsymbol{j}_S$，其中第一项由题 8-1 求出，第二项等于

$$\nabla\times(\Psi^+\mu_0\hat{\sigma}\Psi)$$

得到 $j_{S\rho}=j_{Sz}=0$，$j_{S\varphi}=-2\mu_0 m_s\frac{\partial}{\partial\rho}|\psi_{nmp_z}(\boldsymbol{r})|^2$

式中$\boldsymbol{j}_L$与$\boldsymbol{j}_S$分别表示轨道电流密度与自旋电流密度。

8-6 粒子自旋$s=\frac{1}{2}$（自旋磁矩为μ_0），在中心势场$V(r)$中运动处于s定态，求粒子在坐标零点处产生的平均磁场。

答：$\boldsymbol{B}(0)=\frac{8\pi\mu_0}{3}\bar{\boldsymbol{\sigma}}|\psi(0)|^2$

8-7 类氢离子处于基态，电子轨道运动在空间不产生磁场。现计及电子自旋，求电子在空间产生的平均磁场。

答；$\boldsymbol{B}(0)=\frac{8\mu_B\bar{\boldsymbol{\sigma}}}{3a_0^3}$，$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})\underset{|r|\to\infty}{\approx}\frac{3(\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{r})\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\mu}r^2}{r^5}$

式中$\boldsymbol{\mu}=\mu_B\bar{\boldsymbol{\sigma}}$，$\bar{\boldsymbol{\sigma}}$是$\hat{\boldsymbol{\sigma}}$在电子自旋态下的期望值。

8-8 两个自旋$s=\frac{1}{2}$的粒子置于恒定均匀磁场$\boldsymbol{B}$中，磁场方向沿z轴。体系的哈密顿算符为

$$\hat{H}=B(a_1\hat{\sigma}_{1z}+a_2\hat{\sigma}_{2z})+b\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}}_2,\qquad(a_1\neq a_2)$$

(1) 如果磁场$\boldsymbol{B}$很弱，应用定态微扰论求体系能级至二级近似；

(2) 反之，如果b很小，求体系能级至二级近似；

(3) 与体系能量本征值的精确结果比较（参见习题 6-14）。

答：(1) $E_1=b+(a_1+a_2)B+0$，$E_2=b-(a_1+a_2)B+0$，

$E_3=b+0+\frac{(a_1-a_2)^2}{4b}B^2$，$E_4=-3b+0-\frac{(a_1-a_2)^2}{4b}B^2$

(2) $E_1=(a_1+a_2)B+b+0$，$E_2=-(a_1+a_2)B+b+0$，

$E_3=(a_1-a_2)B-b+\frac{2b^2}{(a_1-a_2)B}$，　$E_4=-(a_1-a_2)B-b-\frac{2b^2}{(a_1-a_2)B}$

（3）　$E_1=b+(a_1+a_2)B$，　$E_2=b-(a_1+a_2)B$，

$E_3=-b+\sqrt{4b^2+(a_1-a_2)^2B^2}$，　$E_4=-b-\sqrt{4b^2+(a_1-a_2)^2B^2}$

8-9　在平行于磁场方向观测到某一条谱线的正常塞曼分裂中两相邻分线的波长差为 0.40 Å，已知磁感应强度为 2.5 特斯拉，求零场时该光谱线的波长。

答：4.14×10^3 Å

8-10　氢原子在 0.05 特斯拉的弱磁场中，求 $nd_{3/2}$ 和 $nd_{5/2}$ 态的反常塞曼分裂。

答：±3.47μeV，±1.16μeV；±8.68μeV，±5.21μeV，±1.74μeV

8-11　锂原子光谱主线系第一条光谱线由两条分线组成：$\lambda_1=6708.00$ Å，$\lambda_2=6707.85$ Å；钠原子 D 线由 D_1 和 D_2 分线组成：$\lambda_1=5895.93$ Å，$\lambda_2=5889.96$ Å。将原子置于 3 特斯拉的恒定均匀磁场中，分别求上述谱线的塞曼分裂。

答：锂：两条分线波数差 $\Delta\tilde{\nu}=0.3336\text{cm}^{-1}$，相当于 0.41332×10^{-4}eV；而在 3 特斯拉磁场中，$\mu_B B=1.73651\times10^{-4}$eV，相当于 1.40058cm^{-1}；故 3 特斯拉磁场对于锂原子来说是强场，锂原子在 3 特斯拉磁场中光谱线发生正常塞曼分裂，分线波长移动 0、±0.630 Å。

钠：两条分线波数差 $\Delta\tilde{\nu}=17.19135\text{cm}^{-1}$，相当于 21.31470×10^{-4}eV；表明 3 特斯拉磁场对于钠原子来说是弱场，钠原子在 3 特斯拉磁场中光谱线发生反常塞曼分裂，D_1 线分裂成 4 条分线，D_2 线分裂成 6 条分线。D_1 线的 4 条分线波长移动±0.325 Å、±0.649 Å，D_2 线的 6 条分线波长移动±0.162 Å、±0.486 Å、±0.810 Å。

8-12　氢原子置于恒定均匀弱电场中（斯塔克分裂远小于精细结构分裂），试求 $n=2$ 能级的线性斯塔克分裂。

答：$j=\frac{3}{2}$子能级没有再分裂，$j=\frac{1}{2}$子能级的分裂：$\pm\sqrt{3}\,e\varepsilon$。

第九章　全同粒子系——多电子原子

本章讨论由全同粒子组成的多粒子体系。全同粒子是指所有固有性质(静质量、电荷、自旋及寿命等)都相同的微观粒子。例如,多电子原子中的诸电子组成全同粒子系,氢分子中的两个电子和两个质子分别是全同粒子。粒子自旋角量子数 s 等于零和正整数的全同粒子系统称为玻色子系(遵从玻色-爱因斯坦统计法),s 等于半正整数的全同粒子系统称为费密子系(遵从费密-狄拉克统计法)。全同粒子系遵从所谓全同性原理,由它引出体系的运动状态波函数对于任意两个粒子交换而言具有对称性。这作为量子力学的第五条假设。全同粒子系的诸多量子特性皆源于此。

氦原子及多电子原子是两个及多个电子的体系。计及多电子体系波函数的粒子交换对称性(属反对称),再在独立粒子模型的框架内,计入电子自旋并且应用角动量的耦合理论,可以说明氦原子及多电子原子的基本性质。

第一节叙述全同性原理和量子力学的第五条假设,再介绍独立粒子模型,并且在此模型的框架内引出全同粒子系(分别费密子系和玻色子系)的具有粒子交换对称性的定态波函数形式以及费密子系遵从的泡利不相容原理。第二—四节分别叙述氦原子、多电子原子的电子壳层结构和多电子原子的态与能级。最后第五节介绍X射线。

§9.1 全同粒子系波函数的粒子交换对称性

9.1-1 全同性原理和粒子交换对称性

在经典力学中，粒子即使全同仍然可以分辨，因为粒子运动有轨道，可以借助于运动轨道来区分。但是在量子力学中，微观粒子由于运动有波粒二象性，如果全同，则认为在它们波动的重叠区域是完全不可分辨的，这就是全同性原理，也称为全同粒子不可分辨性原理。

依据全同性原理，一个全同粒子系的哈密顿算符对于任意第 i 和第 j 两个粒子交换为不变。采用粒子空间坐标和自旋共同表象，有

$$\hat{H}(q_1,\cdots,q_j,\cdots,q_i,\cdots,q_N;t) = \hat{H}(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N;t) \tag{9.1-1}$$

式中 $q=(\boldsymbol{r},s_z)$ 包括一个粒子的空间坐标和自旋坐标。引入任意第 i 和第 j 个粒子的交换算符 $\hat{P}_{ij}$，是线性厄密算符，定义为它作用于全同粒子系的任一运动状态波函数 Ψ，有

$$\hat{P}_{ij}\Psi(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N;t) = \Psi(q_1,\cdots,q_j,\cdots,q_i,\cdots,q_N;t) \tag{9.1-2}$$

将 $\hat{P}_{ij}$ 作用于 $\hat{H}\Psi$，有

$$\hat{P}_{ij}\hat{H}(q_1,\cdots,q_i,\cdots q_j,\cdots,q_N;t)\Psi(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N;t)$$
$$= \hat{H}(q_1,\cdots,q_j,\cdots,q_i,\cdots,q_N;t)\Psi(q_1,\cdots,q_j,\cdots,q_i,\cdots,q_N;t)$$

注意到式(9.1-1)和式(9.1-2)，有 $\hat{P}_{ij}\hat{H}\Psi=\hat{H}\hat{P}_{ij}\Psi$，得到

$$[\hat{P}_{ij},\hat{H}]=0 \tag{9.1-3}$$

这表明，由全同粒子系任一运动状态波函数 Ψ 满足的薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi=\hat{H}\Psi \tag{9.1-4}$$

若将算符 $\hat{P}_{ij}$ 作用于方程两边，又有

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\hat{P}_{ij}\Psi)=\hat{H}(\hat{P}_{ij}\Psi) \tag{9.1-5}$$

$\hat{P}_{ij}\Psi$ 也是这个全同粒子系相应一个运动状态的波函数。这称全同粒子系对于任意两个粒子交换具有对称性。

再依据全同性原理，还可以进一步认为一个全同粒子系的任一运动状态对于两个粒子交换物理上应不变，即有

$$\begin{aligned}&\hat{P}_{ij}\Psi(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N;t)\\&=\lambda\Psi(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N;t)\end{aligned} \tag{9.1-6}$$

式中 λ 为常数。这称全同粒子系的运动状态波函数对于任意两个粒子交换具有对称性。上式正是两粒子交换算符 $\hat{P}_{ij}$的本征值方程，表明全同粒子系的任一运动状态都是两粒子交换算符的本征态。将 $\hat{P}_{ij}$再作用于式(9.1-2)两边，有

$$\hat{P}_{ij}^2=1 \tag{9.1-7}$$

故将 $\hat{P}_{ij}$再作用于方程式(9.1-6)两边，就得到算符 $\hat{P}_{ij}$的本征值

$$\lambda=\pm1,\qquad(\text{因为 }\lambda^2=1) \tag{9.1-8}$$

对于本征值 $\lambda=+1$，方程式(9.1-6)可写为

$$\hat{P}_{ij}\Psi(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N;t)=\Psi(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N;t) \tag{9.1-9}$$

称这个全同粒子系的运动状态波函数 Ψ 对于任意两个粒子交换为对称[也称全对称，“全”意指粒子交换即波函数 Ψ 中两个粒子的空间坐标和自旋坐标 $q=(\boldsymbol{r},s_z)$全交换]；对于本征值 $\lambda=-1$，方程式(9.1-6)则写为

$$\hat{P}_{ij}\Psi(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N;t)=-\Psi(q_1,\cdots q_i,\cdots q_j,\cdots,q_N;t) \tag{9.1-10}$$

称这个全同粒子系的运动状态波函数 Ψ 对于任意两个粒子交换为反对称(也称全反对称)。任一全同粒子系的任意运动状态波函数都具有粒子交换对称性，并且只有对称的和反对称的这两种可能情形。由式(9.1-3)及$\frac{\partial}{\partial t}\hat{P}_{ij}=0$ 知，两粒子交换算符 $\hat{P}_{ij}$是全同粒

子系的守恒量。因而，一个全同粒子系的运动状态波函数是粒子交换对称的抑或是反对称的，始终如此，不会随时间而改变。

9.1-2 量子力学的第五条假设

一个由全同粒子组成的微观多粒子体系的任意运动状态波函数对于任意两个粒子交换而言具有对称性。玻色子系的波函数是两粒子交换全对称的，费密子系的波函数是两粒子交换全反对称的。这就是量子力学的第五条假设。

可以看出，全同粒子系波函数的粒子交换对称性质与粒子的自旋(即与量子统计性质)有关。体系的哈密顿算符 $\hat{H}$ 中可以不计入涉及粒子自旋的作用，但是波函数 Ψ 中必须计入粒子的自旋坐标 s_z，第 i 和第 j 两个粒子交换反映在波函数中是指粒子坐标 $q_i=(\boldsymbol{r}_i,s_{zi})$ 和 $q_j=(\boldsymbol{r}_j,s_{zj})$ 互换；而且，体系波函数 Ψ 的粒子交换对称性随粒子自旋 s 取零、正整数或取半正整数的不同有对称和反对称的区别。

量子力学第五条假设是对第二条假设的补充。它指出：一个全同粒子系的运动状态波函数不仅要求遵从这个体系的薛定谔方程，而且必须具有相应的粒子交换对称性。

9.1-3 独立粒子模型

现在探求的问题是如何近似地给出一个全同粒子系的定态波函数。讨论费密子系，以多电子原子为例。设原子内有 N 个电子，原子的哈密顿算符为

$$\hat{H}=\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\hat{\boldsymbol{p}}_i^2}{2\mu}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}\right)+\frac{1}{2!}\sum_{i\neq j}^{N}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|}+\cdots \qquad (9.1\text{-}11)$$

式中省略号“…”包括原子内诸电子的自旋-轨道等磁作用项、原子与外电磁场之间的相互作用项以及电子与核的电和磁多极矩之间

相互作用项等，这里统统略去。因而，算符 $\hat{H}$ 中没有计入涉及电子自旋的作用。将上式写成

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}' \tag{9.1-12}$$

其中

$$\hat{H}_0=\sum_{i=1}^{N}\left[\left(\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2\mu}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}+u(\boldsymbol{r}_i)\right]\right. \tag{9.1-13}$$

$$\hat{H}'=-\sum_{i=1}^{N}u(\boldsymbol{r}_i)+\frac{1}{2!}\sum_{i\neq j}^{N}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \tag{9.1-14}$$

式中，$u(\boldsymbol{r}_i)$是原子内第 i 个电子所受到其余 $N-1$ 个电子的静电库仑作用的平均势能，这是一种单体作用。$\hat{H}'$项是原子内诸电子二体静电库仑作用势能对平均势能的偏离；如果平均势场选取得最佳，可以使得 $\hat{H}'$项的作用减至很小，当作微扰项处理。最佳选取 $u(\boldsymbol{r}_i)$的途径从略(可以参阅高等量子力学课程的教材)，这里认为它是已设定的，并且暂且认为每一个电子所处的平均势场 $u(\boldsymbol{r})$都一样。最简单的处理是取 $u(\boldsymbol{r})$恒为零。

将算符 $\hat{H}_0$ 式(9.1-13)写为

$$\hat{H}_0=\sum_{i=1}^{N}\hat{h}_i,\qquad \hat{h}=\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2\mu}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+u(\boldsymbol{r}) \tag{9.1-15}$$

式中 $\hat{h}$ 是单电子的哈密顿算符。算符 $\hat{h}$ 的本征值方程

$$\hat{h}\phi_k(q)=\varepsilon_k\phi_k(q) \tag{9.1-16}$$

具体写为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+u((\boldsymbol{r})\right]\phi_k(q)=\varepsilon_k\phi_k(q) \tag{9.1-17}$$

设方程可以求解，得其本征值谱为$\{\varepsilon_k\}$，相应的正交归一化本征函数完备组为$\{\phi_k(q)\}$，$q=(\boldsymbol{r},s_z)$。如果取 $u(\boldsymbol{r})\equiv0$，则 $\phi_k(q)=\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})\chi_{m_s}(s_z)$，其中 $\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})$和 $\chi_{m_s}(s_z)$分别由式(4.2-45)、式(6.2-29)和式(6.2-30)所示。显然，算符 $\hat{H}_0$ 式(9.1-13)和式(9.1-15)的本征值方程

$$\hat{H}_0\Psi_0=E^0\Psi_0 \tag{9.1-18}$$

的解可以分离变量

$$\Psi_0=\phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2)\cdots\phi_{k_N}(q_N) \tag{9.1-19}$$

并且有

$$E^0=\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_{k_i} \tag{9.1-20}$$

于是方程式(9.1-18)写成

$$\hat{H}_0[\phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2)\cdots\phi_{k_N}(q_N)]$$
$$=(\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_{k_i})[\phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2)\cdots\phi_{k_N}(q_N)] \tag{9.1-21}$$

再将算符 $\hat{H}_0$ 的本征函数进行粒子交换对称化——因为这里具体讨论的是多电子原子，系全同费密子系，本征函数须是粒子交换反对称的，$\hat{H}_0$ 的本征函数应当由取 Ψ_0 式(9.1-19)改取为已经粒子交换对称化(反对称)的 Ψ_A：

$$\Psi_0\to\Psi_A=\frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_P(-1)^P\phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2)\cdots\phi_{k_N}(q_N)$$

$$=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\phi_{k_1}(q_1) & \phi_{k_1}(q_2) & \cdots & \phi_{k_1}(q_N)\\ \phi_{k_2}(q_1) & \phi_{k_2}(q_2) & \cdots & \phi_{k_2}(q_N)\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ \phi_{k_N}(q_1) & \phi_{k_N}(q_2) & \cdots & \phi_{k_N}(q_N)\end{vmatrix} \tag{9.1-22}$$

它称为斯勒脱(J. C. Slater)行列式函数。式中$\frac{1}{\sqrt{N!}}$是归一化常数，P 是粒子两两交换的次数。行列式若两列互换会反号。通过直接验证可知有

$$\hat{H}_0\Psi_A=(\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_{k_i})\Psi_A \tag{9.1-23}$$

即算符 $\hat{H}_0$ 的本征函数由 Ψ_0 式(9.1-19)，N 个单电子本征函数 $\phi_k(q)$ 的乘积，在经过粒子交换对称化变为反对称的 Ψ_A 式(9.1-22)后，Ψ_A 仍是 $\hat{H}_0$ 的相应于相同本征值的本征函数。

这里要强调指出：如果讨论的是全同玻色子系，则体系的波函数须是粒子交换对称的，于是算符 $\hat{H}_0$ 的本征函数应当由取 Ψ_0 式(9.1-19)改取为已是粒子交换对称的 Ψ_s：

$$\Psi_0 \to \Psi_S = (n_1!n_2!\cdots/N!)^{1/2}\sum_P(+1)^P\phi_{k_1}(q_1)\cdot\phi_{k_2}(q_2)\cdots\phi_{k_N}(q_N) \tag{9.1-24}$$

式中 n_i 是占据单粒子态 ϕ_{k_i} 的粒子数，$\sum_i n_i=N$ 是粒子总数。

将算符 $\hat{H}_0$[若由上述以多电子原子为例则是式(9.1-13)]的已经粒子交换对称化(费密子系，反对称；玻色子系，对称)的本征函数近似地取作为一个全同粒子系[若是多电子原子，则其哈密顿算符 $\hat{H}$ 由式(9.1-11)表示]的定态波函数，这就是独立粒子模型。从定态微扰论的角度来看，就是将一个全同粒子系的定态波函数取至零级近似。

在独立粒子模型的框架内，一个全同粒子系的定态能量须取至一级近似。在非简并情况下，多电子原子的能量

$$E=\langle\Psi_A|\hat{H}_0+\hat{H}'|\Psi_A\rangle=\langle\Psi_A|\hat{H}|\Psi_A\rangle \tag{9.1-25}$$

简并情况下，能量 E 由久期方程

$$\det|(\hat{H}_0+\hat{H}')_{ji}-E\delta_{ji}|=0 \tag{9.1-26}$$

解出。式中，算符 $\hat{H}_0+\hat{H}'=\hat{H}$ 由式(9.1-13)和式(9.1-14)即式(9.1-11)示出。这样，波函数和能量都没有计入多粒子运动相关性的影响。

9.1-4 泡利不相容原理

多电子原子的定态波函数在独立粒子模型的框架内，如上所述，取为斯勒脱行列式函数 Ψ_A 式(9.1-22)。因而，如果有两个电子处于相同的单电子态，则 $\Psi_A=0$。在一个多电子原子中，不可能有两个或两个以上的电子处于同一状态，即每一单电子态只能容纳一个电子。这称为泡利不相容原理(由泡利于1925年作为一个原理提出)。它实际上是由量子力学的第五条假设结合独立粒子模

型引出的一个对任意全同费密子系都成立的结果。

9.1-5 二电子体系

这是最简单的一种费密子系。它的定态波函数由式(9.1-22)知为

$$\Psi_A=\frac{1}{\sqrt{2!}}\begin{vmatrix}\phi_{k_1}(q_1) & \phi_{k_1}(q_2)\\ \phi_{k_2}(q_1) & \phi_{k_2}(q_2)\end{vmatrix}$$
$$=\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_{k_1}(q_1)\phi_{k_2}(q_2)-\phi_{k_1}(q_2)\phi_{k_2}(q_1)],$$
$$k_1\neq k_2,\qquad q=(\boldsymbol{r},s_z) \tag{9.1-27}$$

正如§6.3中的6.3-3段所述，由于单电子方程式(9.1-16)的哈密顿算符 $\hat{h}$ 式(9.1-15)中未计入涉及电子自旋的作用，故方程的解 $\phi_k(q)$ 可以分离变量

$$\phi_k(q)=\psi_b(\boldsymbol{r})\chi_{m_s}(s_z) \tag{9.1-28}$$

因而，Ψ_A 式(9.1-27)可以具体写为如下四种可能的表示式：

$$\Psi_{A1}=\frac{1}{\sqrt{2!}}\begin{vmatrix}\psi_{b_1}(\boldsymbol{r}_1)\alpha(1) & \psi_{b_1}(\boldsymbol{r}_2)\alpha(2)\\ \psi_{b_2}(\boldsymbol{r}_1)\alpha(1) & \psi_{b_2}(\boldsymbol{r}_2)\alpha(2)\end{vmatrix}$$
$$=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{b_1}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{b_2}(\boldsymbol{r}_2)-\psi_{b_1}(\boldsymbol{r}_2)\psi_{b_2}(\boldsymbol{r}_1)]\alpha(1)\alpha(2),$$
$$b_1\neq b_2 \tag{9.1-29}$$

$$\Psi_{A2}=\frac{1}{\sqrt{2!}}\begin{vmatrix}\psi_{b_1}(\boldsymbol{r}_1)\beta(1) & \psi_{b_1}(\boldsymbol{r}_2)\beta(2)\\ \psi_{b_2}(\boldsymbol{r}_1)\beta(1) & \psi_{b_2}(\boldsymbol{r}_2)\beta(2)\end{vmatrix}$$
$$=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{b_1}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{b_2}(\boldsymbol{r}_2)-\psi_{b_1}(\boldsymbol{r}_2)\psi_{b_2}(\boldsymbol{r}_1)]\beta(1)\beta(2),$$
$$b_1\neq b_2 \tag{9.1-30}$$

$$\Psi_{A3}=\frac{1}{\sqrt{2!}}\begin{vmatrix}\psi_{b_1}(\boldsymbol{r}_1)\alpha(1) & \psi_{b_1}(\boldsymbol{r}_2)\alpha(2)\\ \psi_{b_2}(\boldsymbol{r}_1)\beta(1) & \psi_{b_2}(\boldsymbol{r}_2)\beta(2)\end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{b_1}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{b_2}(\boldsymbol{r}_2)\alpha(1)\beta(2) - \psi_{b_1}(\boldsymbol{r}_2)\psi_{b_2}(\boldsymbol{r}_1)\alpha(2)\beta(1)]$$

(9.1-31)

$$\Psi_{A4} = \frac{1}{\sqrt{2!}}\begin{vmatrix} \psi_{b_1}(\boldsymbol{r}_1)\beta(1) & \psi_{b_1}(\boldsymbol{r}_2)\beta(2) \\ \psi_{b_2}(\boldsymbol{r}_1)\alpha(1) & \psi_{b_2}(\boldsymbol{r}_2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{b_1}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{b_2}(\boldsymbol{r}_2)\beta(1)\alpha(2) - \psi_{b_1}(\boldsymbol{r}_2)\psi_{b_2}(\boldsymbol{r}_1)\beta(2)\alpha(1)]$$

(9.1-32)

式中，α 和 β 分别是自旋态矢量 $\chi_{1/2}(s_z)$ 和 $\chi_{-1/2}(s_z)$，由式(6.2-29)和式(6.2-30)所示。再将它们作线性组合，成为

$$\Psi_{1A} = \Psi_{A1}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{b_1}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{b_2}(\boldsymbol{r}_2) - \psi_{b_1}(\boldsymbol{r}_2)\psi_{b_2}(\boldsymbol{r}_1)]\alpha(1)\alpha(2),$$

$$b_1 \neq b_2 \qquad (9.1\text{-}33)$$

它对于两个电子交换而言的全反对称表现为两个电子空间坐标交换反对称，而自旋坐标交换对称；

$$\Psi_{2A} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{A3} + \Psi_{A4})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{b_1}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{b_2}(\boldsymbol{r}_2) - \psi_{b_1}(\boldsymbol{r}_2)\psi_{b_2}(\boldsymbol{r}_1)]$$

$$\cdot \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)],$$

$$b_1 \neq b_2 \qquad (9.1\text{-}34)$$

$$\Psi_{3A} = \Psi_{A2}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{b_1}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{b_2}(\boldsymbol{r}_2) - \psi_{b_1}(\boldsymbol{r}_2)\psi_{b_2}(\boldsymbol{r}_1)]\beta(1)\beta(2),$$

$$b_1 \neq b_2 \qquad (9.1\text{-}35)$$

Ψ_{2A} 和 Ψ_{3A} 也是两个电子空间坐标交换反对称而自旋坐标交换对称的；

$$\Psi_{4A} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{A3} - \Psi_{A4})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{b_1}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{b_2}(\boldsymbol{r}_2) + \psi_{b_1}(\boldsymbol{r}_2)\psi_{b_2}(\boldsymbol{r}_1)]$$

$$\cdot \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \tag{9.1-36}$$

是两个电子空间坐标交换对称而自旋坐标交换反对称的。这样，二电子体系的定态波函数 Ψ_{1A}、Ψ_{2A}、Ψ_{3A}和 Ψ_{4A}对于两个电子交换而言都是全反对称的；但是，由于空间运动-自旋已经分离变量，空间运动波函数和自旋态矢量分别均已归一化，是各自计及两个电子坐标交换的对称性。Ψ_{1A}、Ψ_{2A}和 Ψ_{3A}为反对称的空间运动波函数[简记为 $\psi_A(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$]与对称的自旋态矢量[有三个，统记为 $\chi_S(s_{z1},s_{z2})$]的乘积，而 Ψ_{4A} 为对称的空间运动波函数[简记为 $\psi_S(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$]与反对称的自旋态矢量[简记为 $\chi_A(s_{z1},s_{z2})$]的乘积。与 Ψ_{A1}、Ψ_{A2}、Ψ_{A3}和 Ψ_{A4}式(9.1-29)～(9.1-32)相比，Ψ_{1A}、Ψ_{2A}、Ψ_{3A}和 Ψ_{4A}式(9.1-33)～(9.1-36)从定态简并情况微扰论的角度来看，是正确的零级近似波函数。

考察三个对称的和一个反对称的自旋态矢量。由式(9.1-33)～(9.1-36)知，它们是

$$\chi_{S1}(s_{z1},s_{z2}) = \alpha(1)\alpha(2) \tag{9.1-37}$$

$$\chi_{S2}(s_{z1},s_{z2}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1)] \tag{9.1-38}$$

$$\chi_{S3}(s_{z1},s_{z2}) = \beta(1)\beta(2) \tag{9.1-39}$$

和

$$\chi_A(s_{z1},s_{z2}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)] \tag{9.1-40}$$

对照§6.5 中式(6.5-20)～(6.5-23)可以看出，它们正是两个电子自旋耦合后的总自旋态矢量，对应于总自旋角量子数和磁量子数分别是 $S=1$，$M_s=1$、0、-1 和 $S=0$，$M_s=0$。由它们描述的两个电

子的自旋耦合态，通常习惯于分别称为两个电子自旋平行($S=1$)的三重态和自旋反平行($S=0$)的单一态。

再来考察反对称的和对称的空间运动波函数，它们是

$$\psi_A(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{b1}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{b2}(\boldsymbol{r}_2)-\psi_{b1}(\boldsymbol{r}_2)\psi_{b2}(\boldsymbol{r}_1)] \tag{9.1-41}$$

和

$$\psi_S(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{b1}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{b2}(\boldsymbol{r}_2)+\psi_{b1}(\boldsymbol{r}_2)\psi_{b2}(\boldsymbol{r}_1)] \tag{9.1-42}$$

如果单电子空间运动状态波函数 $\psi_{b1}=\psi_{b2}$，则 $\psi_A\equiv0$，这体现了泡利不相容原理，表明若两个电子的自旋态矢量是坐标交换对称的，即两个电子的自旋平行(总自旋 $S=1$)，则两个电子的空间运动状态不能相同。并且，还可以进一步地说，即使是两个电子的空间运动状态不同($\psi_{b1}\neq\psi_{b2}$，有 $\psi_A\not\equiv0$)，也存在泡利原理的影响。在态 ψ_A 式(9.1-41)下，两个电子的自旋平行，即使在独立粒子模型的框架内这两个电子也并非真正完全独立互不相关，而是趋于尽可能相距远一些；特别是在 $\boldsymbol{r}_1=\boldsymbol{r}_2$ 处，如图 9.1-1 所示，$|\psi_A|^2$ 的值等于

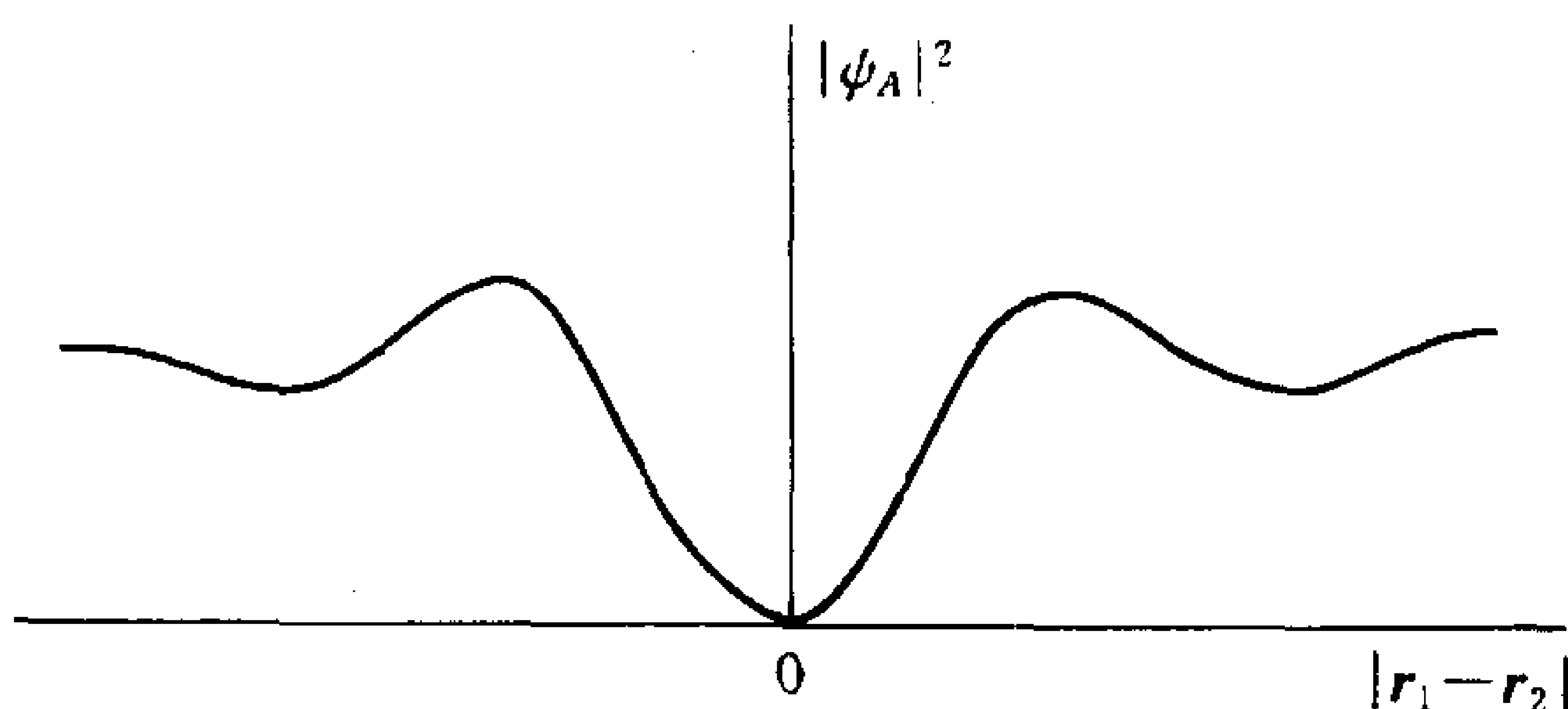


图 9.1-1　自旋平行的两个电子泡利排斥示意图

零，曲线出现下陷，称为“费密穴”。这称为泡利排斥，与静电库仑排

斥无关。反之，在态 ψ_S 式(9.1-42)下，两个电子的自旋反平行(总自旋 $S=0$)，这两个电子趋于尽可能靠近一些；特别是在 $\boldsymbol{r}_1=\boldsymbol{r}_2$ 处，如图 9.1-2 所示，$|\psi_S|^2$ 的值最大，曲线上凸，称为"费密堆"。这是所谓泡利吸引。泡利排斥和泡利吸引是纯量子效应。由此，例如在由原子组成分子、两个共价电子的空间运动波函数叠加形成共价键的问题中，这两个电子的自旋是反平行抑或是平行会导致是成键或是反键。

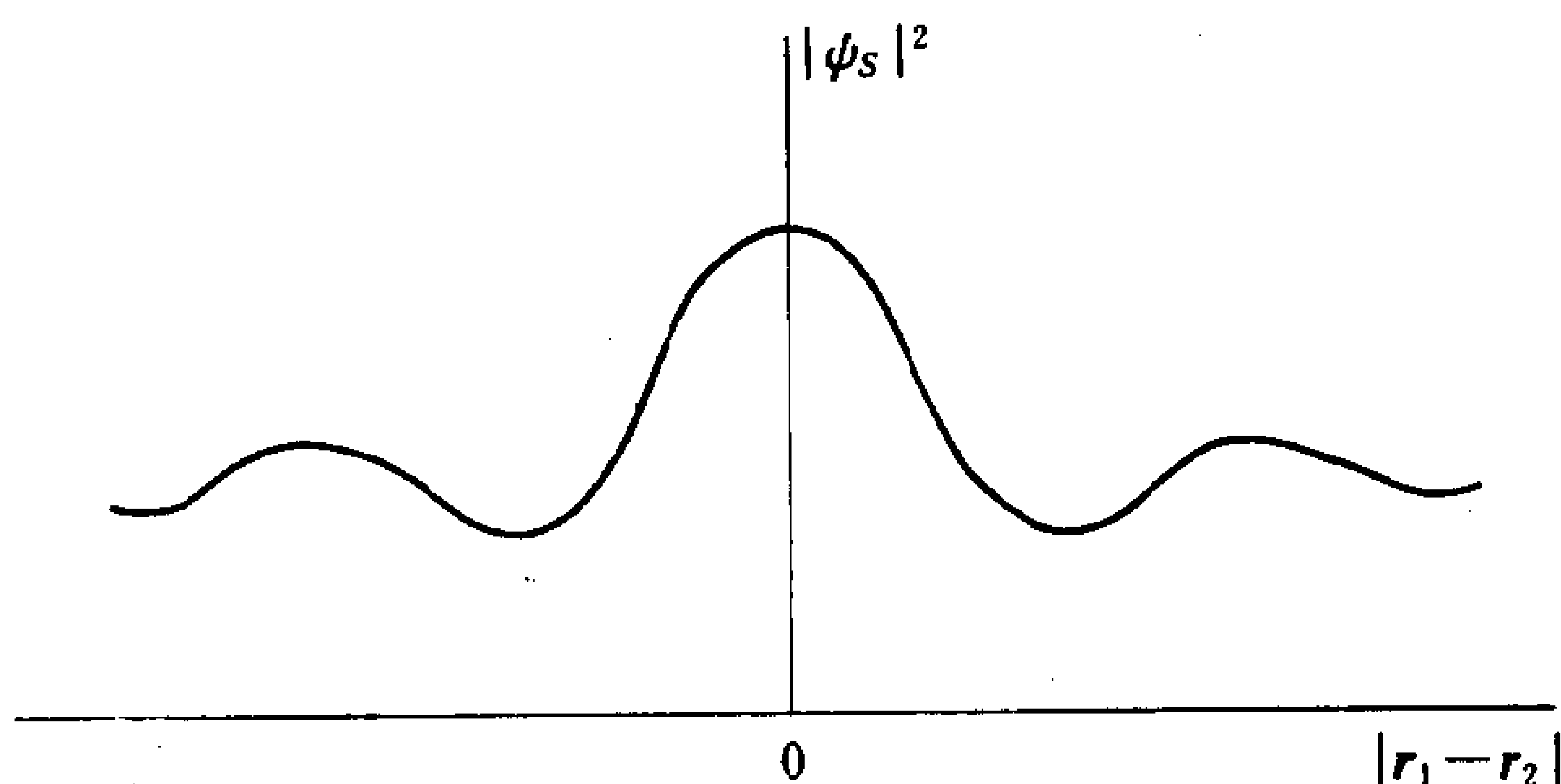


图 9.1-2　自旋反平行的两个电子泡利吸引示意图

§9.2　氦　原　子

氦原子是二电子体系。体系的哈密顿算符(采用电子空间坐标和自旋共同表象)取为

$$\hat{H}=\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}\right)+\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}\right)+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}$$

$$Z=2 \tag{9.2-1}$$

式中只计及两个电子与核之间以及两个电子之间的静电库仑作用，没有计入涉及电子自旋的作用。下面在独立粒子模型的框架内来计算氦原子的能级。记

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}' \tag{9.2-2}$$

其中

$$\hat{H}_0=\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2-\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}\right)+\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2-\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}\right) \quad (9.2\text{-}3)$$

$$\hat{H}'=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \quad (9.2\text{-}4)$$

即在§9.1的式(9.1-13)和式(9.1-14)中取$u(\boldsymbol{r})\equiv 0$。算符$\hat{H}_0$的本征值谱以及两个电子交换已反对称化的正交归一化本征函数完备组均已知,分别为

$$E^0=E_{n1}^0+E_{n2}^0,$$

$$E_n^0=-Z^2e^2/(4\pi\varepsilon_0)2a_\mu n^2,\qquad Z=2,\qquad n=1,2,3,\cdots \quad (9.2\text{-}5)$$

式中E_n^0是类氢离子($Z=2$)的定态能量;

$$\Psi_A=\frac{1}{\sqrt{2!}}\begin{vmatrix}\phi_{n_1l_1m_1m_{s1}}(\boldsymbol{r}_1,s_{z1}) & \phi_{n_1l_1m_1m_{s1}}(\boldsymbol{r}_2,s_{z2})\\ \phi_{n_2l_2m_2m_{s2}}(\boldsymbol{r}_1,s_{z1}) & \phi_{n_2l_2m_2m_{s2}}(\boldsymbol{r}_2,s_{z2})\end{vmatrix}$$

$$\phi_{nlmm_s}(\boldsymbol{r},s_z)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)\chi_{m_s}(s_z) \quad (9.2\text{-}6)$$

式中$R_{nl}(r)$是类氢离子($Z=2$)的定态径向函数式(4.3-5)。

9.2-1 基态

在独立粒子模型的框架内,氦原子基态波函数为

$$\Psi_{A基态}=\frac{1}{\sqrt{2!}}\begin{vmatrix}\phi_{100\frac{1}{2}}(\boldsymbol{r}_1,s_{z1}) & \phi_{100\frac{1}{2}}(\boldsymbol{r}_2,s_{z2})\\ \phi_{100-\frac{1}{2}}(\boldsymbol{r}_1,s_{z1}) & \phi_{100-\frac{1}{2}}(\boldsymbol{r}_2,s_{z2})\end{vmatrix}$$

$$=\psi_{100}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{100}(\boldsymbol{r}_2)\cdot\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)] \quad (9.2\text{-}7)$$

可以看出,氦原子基态只可能是两个电子的空间坐标交换对称而自旋坐标交换反对称的态,即总自旋$S=0$的态。总自旋$S=0$的氦原子称为仲氦,其总自旋态$|SM_s>$只有$M_s=0$的一个态,即自旋单一态。氦原子在基态下,两个电子的轨道角量子数l_1和l_2都等于零,故轨道总角动量量子数$L=0$、$M=0$。

氦原子基态能量由式(9.1-25)算得为

$$
\begin{aligned}
E_{基态} &= \langle \Psi_{A基态} | \hat{H} | \Psi_{A基态} \rangle \\
&= \langle \Psi_{A基态} | \hat{H}_0 | \Psi_{A基态} \rangle + \langle \Psi_{A基态} | \hat{H}' | \Psi_{A基态} \rangle \\
&= 2E_1^0 + \iint \psi_{100}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_{100}^*(\boldsymbol{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \psi_{100}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{100}(\boldsymbol{r}_2)\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2 \\
&= [-4e^2/(4\pi\varepsilon_0)a_\mu] + [5e^2/(4\pi\varepsilon_0)4a_\mu] \\
&= -11e^2/(4\pi\varepsilon_0)4a_\mu \\
&= -74.8\ 电子伏特 \qquad (9.2\text{-}8)
\end{aligned}
$$

式中 $\Psi_{A基态}$ 的总自旋态左矢和右矢归一化为一。$\langle \hat{H}' \rangle$ 的计算只须将 § 7.2 的 7.2-3 段例中的式(7.2-25)第三项的计算结果 $5Ze^2/8(4\pi\varepsilon_0)a_\mu$ 取 $Z=2$，就得到这里的结果。对照实验结果 $E_{基态}=-79.0$ 电子伏特，两者符合得不错；再对照 § 7.2 的 7.2-3 段中应用变分法得到的结果 E 基态 $=-77.5$ 电子伏特，这里得到的结果距离实验值稍大，主要是由于在式(9.2-3)和式(9.2-4)中取 $u(r)\equiv 0$ 似嫌过于粗略。

9.2-2 激发态

这里只考虑氦原子的所谓单激发态，即原子内一个电子始终处于 $\psi_{100}(\boldsymbol{r})\chi_{m_s}(s_z)$ 态，另一个电子在任意的 $\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})\chi_{m_s}(s_z)$ 态 $(n \geqslant 2)$。

在独立粒子模型下，氦原子激发态的波函数由式(9.1-33)～(9.1-36)知为

$$
\Psi_{1A} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{100}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{nlm}(\boldsymbol{r}_2) - \psi_{100}(\boldsymbol{r}_2)\psi_{nlm}(\boldsymbol{r}_1)]\alpha(1)\alpha(2) \qquad (9.2\text{-}9)
$$

$$
\begin{aligned}
\Psi_{2A} = &\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{100}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{nlm}(\boldsymbol{r}_2) - \psi_{100}(\boldsymbol{r}_2)\psi_{nlm}(\boldsymbol{r}_1)] \\
&\cdot \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \qquad (9.2\text{-}10)
\end{aligned}
$$

$$\Psi_{3A}=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{100}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{nlm}(\boldsymbol{r}_2)-\psi_{100}(\boldsymbol{r}_2)\psi_{nlm}(\boldsymbol{r}_1)]\beta(1)\beta(2)$$

$$(9.2\text{-}11)$$

$$\Psi_{4A}=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{100}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{nlm}(\boldsymbol{r}_2)+\psi_{100}(\boldsymbol{r}_2)\psi_{nlm}(\boldsymbol{r}_1)]$$

$$\cdot\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)] \qquad (9.2\text{-}12)$$

其中，Ψ_{1A}、Ψ_{2A}和 Ψ_{3A}描述原子的两个电子空间坐标交换反对称、自旋坐标交换对称的态，即总自旋 $S=1,M_s=1$、0、-1 的态。总自旋 $S=1$ 的氦原子称为正氦，其总自旋态$|SM_s>$共有 $M_s=1$、0、-1三个态，称为自旋三重态。Ψ_{4A}描述原子的两个电子空间坐标交换对称、自旋坐标交换反对称的态，即总自旋 $S=0$、$M_s=0$ 的态，为自旋单一态，是仲氦原子的态。另一方面，氦原子在激发态下，两个电子的轨道角量子数分别为 0 和 l，故轨道总角动量的量子数$L=l$、$M=m$。总之，如果采用狄拉克符号，则氦原子的激发态记为$|\{10,nl\},LMSM_s>$，其中$\{10,nl\}$表示两个电子的单电子占据态已经两个电子交换反对称化。在原子光谱学中，对于氦原子两个电子给定的单电子占据态 ψ_{100}和 ψ_{nlm}，将原子同一个 L 值和同一个 S 值的总共$(2L+1)(2S+1)$个态的集合称为一个项，记为^{2S+1}L项。其中，将 $L=0,1,2,3,4,\cdots$分别具体标记为 $S,P,D,F,G,\cdots$；$2S+1$ 指明该项的总自旋态是 $2S+1$ 重态。于是，正氦的项有^3S、^3P、^3D、^3F、…，仲氦的项有^1S、^1P、^1D、^1F、…。

下面再求氦原子激发态的能量。由原子的零级近似能量表示式：

$$E^{(0)}_{激发}=E^0_1+E^0_n=-\frac{4e^2}{(4\pi\varepsilon_0)2a_\mu}(1+\frac{1}{n^2}) \qquad (9.2\text{-}13)$$

由于单电子能量 E^0_n 有 n^2 度简并，二电子体系又有 4 度交换简并，故 $E^{(0)}_{激发}$共有 $4n^2$ 度简并。因而，原则上需要应用简并情况的久期方程式(9.1-26)$\det|(\hat{H}_0+\hat{H}')_{ji}-E\delta_{ji}|=0$ 来求解氦原子激发态的

能量。不过，在计算方程中的矩阵元$(\hat{H}_0+\hat{H}')_{ji}$的过程中可知，若基矢量的自旋态不同，由其正交性有$(\hat{H}_0+\hat{H}')_{ji}=0$；如果基矢量的自旋态相同，则由其归一性使得$(\hat{H}_0+\hat{H}')_{ji}$的值由基矢量中的两个电子空间运动波函数决定，而由$\hat{H}'$式(9.2-4)中$\frac{1}{r_{12}}$的展开式(7.2-26)以及球谐函数$Y_{lm}(\theta,\varphi)$的正交归一性式(3.3-57)知，只有对角元方不等于零。于是，实际上可以应用非简并情况的式(9.1-25)来计算。氦原子激发态的能量为

$$
\begin{aligned}
E_{激发} &= <\Psi_A|\hat{H}_0+\hat{H}'|\Psi_A> \\
&= (E_1^0+E_n^0)+\iint\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{100}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{nlm}(\boldsymbol{r}_2)\mp\psi_{100}(\boldsymbol{r}_2)\psi_{nlm}(\boldsymbol{r}_1)]^* \\
&\quad\cdot\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{100}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{nl}(\boldsymbol{r}_2)\mp\psi_{100}(\boldsymbol{r}_2)\psi_{nlm}(\boldsymbol{r}_1)]\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2 \\
&= (E_1^0+E_n^0)+\iint e^2|\psi_{100}(\boldsymbol{r}_1)|^2|\psi_{nlm}(\boldsymbol{r}_2)|^2\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2/4\pi\varepsilon_0 r_{12} \\
&\quad\mp\iint e^2\psi_{100}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_{nlm}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{100}(\boldsymbol{r}_2)\psi_{nlm}^*(\boldsymbol{r}_2)\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2/4\pi\varepsilon_0 r_{12} \\
&\xlongequal{记为}(E_1^0+E_n^0)+J_{nl}\mp K_{nl}
\end{aligned}
\tag{9.2-14}
$$

上式后面两项均不易具体计算出积分的最后结果，但是可以给出一些定性的结果。其中，第一项

$$
J_{nl}=\iint\frac{(-e)|\psi_{100}(\boldsymbol{r}_1)|^2\mathrm{d}\tau_1(-e)|\psi_{nlm}(\boldsymbol{r}_2)|^2\mathrm{d}\tau_2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}
\tag{9.2-15}
$$

称为直接积分或直接作用能，是处于$\psi_{100}(\boldsymbol{r})$态的一个电子(电荷密度为$-e|\psi_{100}(\boldsymbol{r})|^2$)与处于$\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})$态的另一个电子(电荷密度为$-e|\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})|^2$)之间的静电库仑作用能量。这一项有经典对应。显然，$J_{nl}>0$。利用$\frac{1}{r_{12}}$式(7.2-26)，注意到类氢离子($Z=2$)的定态波函数$\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$并且$Y_{00}=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$，再利用球谐函数

$Y_{lm}(\theta,\varphi)$的正交归一性式(3.3-57)，J_{nl}式(9.2-15)可写为

$$J_{nl}=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{l'=0}^{\infty}\sum_{m'=-l'}^{l'}\frac{4\pi}{2l'+1}\int_0^{\infty}\int_0^{\infty}|R_{10}(r_1)|^2|R_{nl}(r_2)|^2$$

$$\cdot\frac{r_<^{l'}}{r_>^{l'+1}}r_1^2\mathrm{d}r_1r_2^2\mathrm{d}r_2\int Y_{00}^*(\Omega_1)Y_{00}(\Omega_1)Y_{l'm'}^*(\Omega_1)\mathrm{d}\Omega_1$$

$$\cdot\int Y_{lm}^*(\Omega_2)Y_{lm}(\Omega_2)Y_{l'm'}(\Omega_2)\mathrm{d}\Omega_2$$

$$=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int_0^{\infty}\mathrm{d}r_2r_2^2R_{nl}^2(r_2)\int_0^{\infty}\mathrm{d}r_1r_1^2R_{10}^2(r_1)\frac{1}{r_>}$$

$$=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int_0^{\infty}\mathrm{d}r_2r_2^2R_{nl}^2(r_2)\left[\int_0^{r_2}\frac{1}{r_2}R_{10}^2(r_1)r_1^2\mathrm{d}r_1+\int_{r_2}^{\infty}\frac{1}{r_1}R_{10}^2(r_1)r_1^2\mathrm{d}r_1\right]\tag{9.2-16}$$

式中$r_<$和$r_>$是r_1和r_2之中较小和较大者。可见J_{nl}与量子数n和l有关，但是与量子数m无关。另外，有$J_{nl+1}>J_{nl}>J_{nl-1}$。第二项

$$K_{nl}=\iint\frac{(-e)\psi_{100}^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_{nlm}(\boldsymbol{r}_1)\mathrm{d}\tau_1(-e)\psi_{nlm}^*(\boldsymbol{r}_2)\psi_{100}(\boldsymbol{r}_2)\mathrm{d}\tau_2}{4\pi\varepsilon_0r_{12}}\tag{9.2-17}$$

称为交换积分或交换作用能，是所谓电荷交换密度为$-e\psi_{100}^*(\boldsymbol{r})\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})$的一个电子与电荷交换密度为$-e\psi_{nlm}^*(\boldsymbol{r})\psi_{100}(\boldsymbol{r})$的另一个电子之间的静电库仑作用能量。假若不考虑氦原子波函数的两个电子交换对称性，就不存在这一项，因而交换作用能的出现是微观全同粒子系所特有的一种纯量子效应。同于直接项J_{nl}由式(9.2-15)写成式(9.2-16)，交换项K_{nl}也可由式(9.2-17)写成

$$K_{nl}=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{l'=0}^{\infty}\sum_{m'=-l'}^{l'}\frac{4\pi}{2l'+1}\int_0^{\infty}\int_0^{\infty}R_{10}^*(r_1)R_{nl}(r_1)R_{nl}^*(r_2)$$

$$\cdot R_{10}(r_2)\frac{r_<^{l'}}{r_>^{l'+1}}r_1^2\mathrm{d}r_1r_2^2\mathrm{d}r_2\int Y_{00}^*(\Omega_1)Y_{lm}(\Omega_1)Y_{l'm'}^*(\Omega_1)\mathrm{d}\Omega_1$$

$$\cdot\int Y_{lm}^*(\Omega_2)Y_{00}(\Omega_2)Y_{l'm'}(\Omega_2)\mathrm{d}\Omega_2$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{2l+1}\int_0^\infty \mathrm{d}r_2 r_2^2 R_{nl}(r_2)R_{10}(r_2)$$

$$\cdot \int_0^\infty \mathrm{d}r_1 r_1^2 R_{10}(r_1)R_{nl}(r_1)\frac{r_<^l}{r_>^{l+1}}$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{2l+1}\int_0^\infty \mathrm{d}r_2 r_2^2 R_{nl}(r_2)R_{10}(r_2)\Big[\int_0^{r_2}\frac{r_1^l}{r_2^{l+1}}R_{10}(r_1)$$

$$\cdot R_{nl}(r_1)r_1^2\mathrm{d}r_1 + \int_{r_2}^\infty \frac{r_2^l}{r_1^{l+1}}R_{10}(r_1)R_{nl}(r_1)r_1^2\mathrm{d}r_1\Big] \quad (9.2\text{-}18)$$

可以看出K_{nl}也是与量子数n和l有关，但与量子数m无关。另外，有$K_{nl}>0$。事实上，假如不考虑氦原子波函数的两个电子交换对称性，则$K_{nl}=0$，$E_{激发}$式(9.2-14)为$(E_1^0+E_n^0)+J_{nl}$；而当考虑了氦原子波函数的两个电子交换对称性后，例如对于氦原子的自旋三重态来说，氦原子的空间运动波函数对于两个电子坐标交换是反对称的，由于泡利排斥使得两个电子的距离拉大，导致两个电子的静电库仑排斥作用能量低于它们完全独立无关运动情况下的期望值：$J_{nl}-K_{nl}<J_{nl}$，故$K_{nl}>0$。对于氦原子的自旋单一态，结论也一样。交换作用能的大小由单电子态$\psi_{100}(\boldsymbol{r})$和$\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})$在空间重叠区域的大小决定。由式(9.2-17)看出，倘若两个单电子态完全没有重叠区域，则$K_{nl}=0$；如果态$\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})$就是基态，则$K_{nl}$就是直接项。故$K_{nl}<J_{nl}$。

总之，由式(9.2-14)，正氦原子($S=1$、自旋态为三重态——它们对于两个电子的自旋坐标交换是对称的)激发态的能量

$$E_{激发}^{(正氦)} = (E_1^0+E_n^0)+J_{nl}-K_{nl} \quad (9.2\text{-}19)$$

而仲氦原子($S=0$、自旋态为单一态——它对于两个电子的自旋坐标交换是反对称的)激发态能量

$$E_{激发}^{(仲氦)} = (E_1^0+E_n^0)+J_{nl}+K_{nl} \quad (9.2\text{-}20)$$

图9.2-1示意出氦原子由于计入直接作用能J_{nl}和交换作用能K_{nl}后能级$E_{12}^{(0)}(=E_1^0+E_2^0)$的分裂，$E_{12}^{(0)}=-68.03$电子伏特。精确的计算给出$E_{2^3S}=-59.19$电子伏特，$E_{2^1S}=-58.40$电子伏特，$E_{2^3P}$

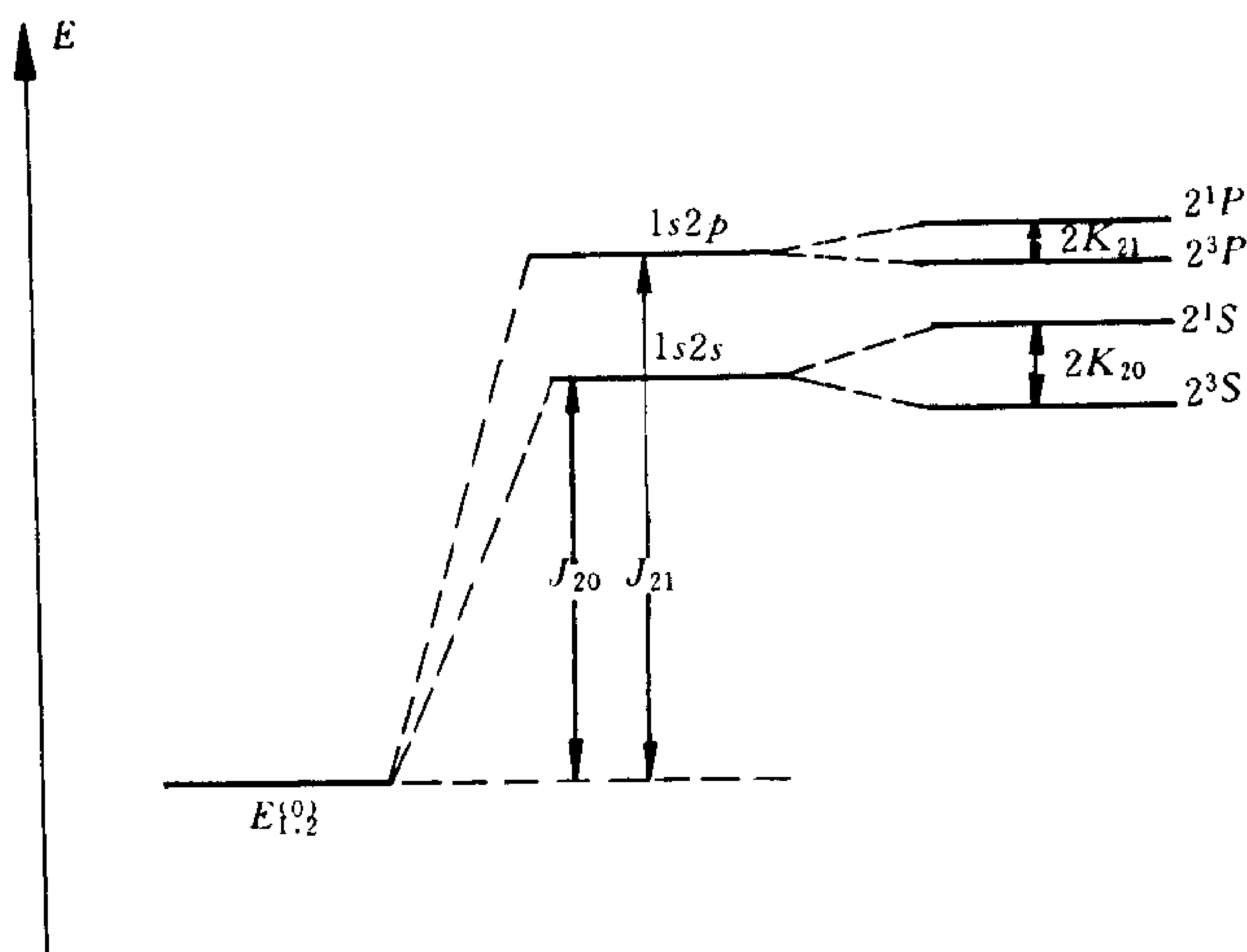


图 9.2-1　氦原子在计入直接积分和交换积分后能级 $E_{12}^{(0)}$ 的分裂

$=-58.04$ 电子伏特，$E_{2^1P}=-57.80$ 电子伏特。这相应于 $K_{20}=0.40$ 电子伏特，$K_{21}=0.12$ 电子伏特；$J_{20}=9.23$ 电子伏特，$J_{21}=10.11$ 电子伏特。按上述由式(9.2-16)和式(9.2-18)利用类氢离子($Z=2$)的径向函数 $R_{10}(r)$ 和 $R_{2l}(r)$ 作具体计算得到的结果精确度不够好，这里没有写出这样计算的结果。精确度较差的原因除了 $\hat{H}_0$ 式(9.2-3)和 $\hat{H}'$式(9.2-4)中取 $u(r)\equiv 0$ 过于粗略以外，主要还由于核电荷对 $2l$ 电子的作用受到 $1s$ 电子的屏蔽很大，$2l$ 电子波函数 $\psi_{2lm}(r)$ 中的 $Z\gtrsim 1$，这里取 $Z=2$ 不妥。

9.2-3　能级和光谱

氦原子的能级由图 9.2-2 所示。每一能级表示氦原子相应一个项的能量。仲氦原子和正氦原子各有其能级结构，分别由式(9.2-8)、(9.2-20)和式(9.2-19)表示。基态氦只是仲氦(不存在正氦基态 $1s1s^3S$ 这个实验事实正是泡利提出不相容原理的根据)。

图 9.2-2　氦原子的能级图

氦基态 $1s1s\,^1S$ 与最低激发态 $1s2s\,^3S$ 之间的能量相差 19.8 电子伏特；氦原子的电离能为 24.6 电子伏特，是所有元素中电离能最大的。这表明氦原子的基态很稳定。仲氦原子的激发态能级总稍高

于正氦原子的相应能级(高出 $2K_{nl}$)。

氦原子的定态之间遵从电偶极辐射选择定则(参见§10.2 中的 10.2-3 段):

$$\begin{aligned}&\Delta n: \text{任意},\\ &\Delta L=\pm 1 \quad (\text{即 } \Delta l=\pm 1),\\ &\Delta M=0、\pm 1 \quad (\text{即 } \Delta m=0、\pm 1),\\ &\Delta S=0, \quad \Delta M_s=0\end{aligned} \tag{9.2-21}$$

的跃迁产生氦原子的光谱(见图 9.2-2,图中数字是谱线波长值,以 Å 为单位)。由 $\Delta S=0$ 的限制,仲氦原子与正氦原子的能级之间没有相互跃迁;它们各自能级结构内部的跃迁产生两套独立的光谱。与碱金属原子光谱的情形类似,氦原子的这两套光谱又都可以分为主线系、第一辅线系、第二辅线系等。例如正氦光谱分为

$$\left.\begin{aligned}&\text{主线系:} \quad 1snp\,^3P —— 1s2s\,^3S\\ &\text{第二辅线系:} \quad 1sns\,^3S —— 1s2p\,^3P\\ &\text{第一辅线系:} \quad 1snd\,^3D —— 1s2p\,^3P\end{aligned}\right\} \tag{9.2-22}$$

等。其中,第一辅线系的第一条光谱线 $1s3d\,^3D —— 1s2p\,^3P$ 黄线($\lambda \simeq 5876$ Å)是一条著名的光谱线,1868 年 8 月 18 日在太阳日珥的光谱中观测到这条谱线,从而发现了氦元素。仲氦光谱分成几个线系的情况与正氦的式(9.2-22)类同,其中主线系为 $1snp\,^1P —— 1s1s\,^1S$。

按照跃迁的电偶极辐射选择定则式(9.2-21),氦原子不能由第一激发态 $1s2s\,^3S$ 及 $1s2s\,^1S$ 等自发跃迁到基态 $1s1s\,^1S$。氦原子处于这种激发态会留住较长的一段时间。这样的激发态称为亚稳态(或介稳态)。不过,氦原子可以通过其它方式(例如与电子或者与原子的非弹性碰撞)跃迁回到基态。

§9.3 多电子原子:原子的电子壳层结构

多电子原子的结构比较复杂,应用量子力学作完全定量的分

析是相当繁冗的，这里只给出半定性半定量的描述。

9.3-1 中心场近似下单电子的定态

多电子原子的哈密顿算符由式(9.1-12)～(9.1-14)所示。在独立粒子模型的框架内，如果再将 N 电子原子内每一个电子所受到其余 $N-1$ 个电子的静电库仑作用的平均势场 $u(\boldsymbol{r})$ 近似地视为中心场 $u(r)$，则称为中心场近似。这里仍认为中心场 $u(r)$ 是已设定的，并且每一个电子所处的中心场都是一样。在独立粒子模型及中心场近似下，原子内单电子定态 $\phi_k(q)$ 满足的方程式(9.1-17)在 $(\hat{\boldsymbol{r}},\hat{s}_z)$ 表象写为.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+u(r)\right]\phi_k(\boldsymbol{r},s_z)=\varepsilon_k\phi_k(\boldsymbol{r},s_z) \quad (9.3\text{-}1)$$

方程的解可以分离变量。记

$$\phi_k(\boldsymbol{r},s_z)=R_{n_r l}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)\chi_{m_s}(s_z) \quad (9.3\text{-}2)$$

其中径向函数 $R_{n_r l}(r)$ 满足径向方程式(4.1-11)

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R_{n_r l}(r)}{\mathrm{d}r}\right)+\left[\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(\varepsilon_{n_r l}+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}-u(r)\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R_{n_r l}(r)=0, \quad n_r=0,1,2,\cdots, \quad l=0,1,2,\cdots \quad (9.3\text{-}3)$$

求解这个方程可以得到原子内单电子所有可能的定态能量和径向函数。由于单电子所处的势场 $-\dfrac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+u(r)$ 是中心场但不是库仑场，单电子的定态能量 ε_k 改记为 $\varepsilon_{n_r l}$，与径向量子数 n_r 和轨道角量子数 l 两者有关。$\varepsilon_{n_r l}$ 随着 n_r 的增大而增高；对于 n_r 的一个固定值来说，$\varepsilon_{n_r l}$ 随着 l 的增大而增高（见 § 4.1 的 4.1-2 段中所述）。单电子的定态波函数 ϕ_k 改记为 $\phi_{n_r lmm_s}(\boldsymbol{r},s_z)$，由四个量子数 n_r、l、m 和 (s)、m_s 表征（s 取固定值 $\frac{1}{2}$）。下面，仿照氢原子的作法[参见 § 4.2 式(4.2-27)]，用主量子数 n 替代径向量子数 n_r，记 $n_r+l+1=n$，

则原子内单电子所有可能定态的能量和波函数又分别改记为$\{\epsilon_{nl}\}$和$\{\phi_{nlmm_s}(\boldsymbol{r},s_z)\}$，有：

$$n=1,2,3,\cdots;$$
$$l=0,1,2,\cdots,n-1;$$
$$m=l,l-1,\cdots,-l;$$
$$s=\frac{1}{2},\qquad m_s=\frac{1}{2},-\frac{1}{2} \tag{9.3-4}$$

在独立粒子模型及中心场近似下，N 电子原子定态的斯勒脱行列式波函数可由式(9.1-22)写为

$$\Psi_A=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \phi_{(nlmm_s)_1}(\boldsymbol{r}_1,s_{z1}), & \phi_{(nlmm_s)_1}(\boldsymbol{r}_2,s_{z2}), & \cdots \\ \phi_{(nlmm_s)_2}(\boldsymbol{r}_1,s_{z1}), & \phi_{(nlmm_s)_2}(\boldsymbol{r}_2,s_{z2}), & \cdots \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots \\ \phi_{(nlmm_s)_N}(\boldsymbol{r}_1,s_{z1}), & \cdots, & \phi_{(nlmm_s)_N}(\boldsymbol{r}_N,s_{zN}) \end{vmatrix} \tag{9.3-5}$$

泡利不相容原理叙述为：在一个原子内，不可能有两个或两个以上的电子处于四个量子数(n,l,m,m_s)的一组取值完全相同的单电子定态 $\phi_{nlmm_s}(\boldsymbol{r},s_z)$中。换言之，原子内的每一个单电子定态$\phi_{nlmm_s}(\boldsymbol{r},s_z)$只能容纳一个电子。$N$ 电子原子定态与斯勒脱行列式波函数 Ψ_A 式(9.3-5)相应的能量 E^0 由式(9.1-20)写为

$$E^0=\sum_{i=1}^{N}\epsilon_{n_il_i} \tag{9.3-6}$$

9.3-2 原子的电子壳层结构

为了便于研究多电子原子内的电子结构，按照主量子数 n 的各个取值将单电子的诸可能定态划分为不同的壳层。$n=1,2,3,4,5,6,7,\cdots$的壳层分别称为K、L、M、N、O、P、Q…壳层。在同一壳层中，又按照角量子数 l 的各个取值划分为不同的支壳层。$l=0,1,2,3,4,5,6,\cdots,(n-1)$的支壳层分别称为s、p、d、f、g、h、i…支壳层。由式(9.3-4)知，在第 l 支壳层中，共有 $2(2l+1)$个不同的单电

子定态 $\phi_{nlmm_s}(\boldsymbol{r},s_z)$；而在第 n 壳层中，有 $l=0,1,2,\cdots,(n-1)$ 共 n 个支壳层，总共有 $\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1)=2n^2$ 个不同的单电子定态。表9.3-1列出了 $n=1$、2、3、4、5、6 各个壳层及其中各个支壳层中所有单电子定态的数目 N。同一壳层的同一支壳层中，诸单电子定态相应于同一能量 ε_{nl}。

表 9.3-1

N \ l n		0 s	1 p	2 d	3 f	4 g	5 h	总　计
K	1	2						2
L	2	2	6					8
M	3	2	6	10				18
N	4	2	6	10	14			32
O	5	2	6	10	14	18		50
P	6	2	6	10	14	18	22	72

9.3-3　原子的电子组态

多电子原子内的诸电子是按壳层和支壳层填充单电子的诸可能定态。填充必须遵从泡利不相容原理。因而，第 l 支壳层中最多只可能容纳 $2(2l+1)$ 个电子，第 n 壳层中共有 n 个支壳层，最多总共只可能容纳 $2n^2$ 个电子。对于原子的基态，填充还必须遵从另一个原理——最低能量原理，即诸电子填充的状态要使原子的能量达到最低，因此在遵从泡利不相容原理的前提下电子总是填充能量 ε_{nl} 尽可能低的壳层和支壳层。一个原子在基态下，所有 N 个电子填充的壳层和支壳层的集合排列起来构成原子基态的电子组态（简称原子的基组态）。例如，下列中性原子基态下的电子组态记为

氦：　$1s^2$

锂：　$1s^2 2s^1$

碳：　$1s^2 2s^2 2p^2$

铝：　$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

银：　$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$，等等。

一个原子内如果一个支壳层(壳层)中所有可能的单电子定态均已被电子填充，则称这个支壳层(壳层)为闭支壳层(壳层)(或满支壳层、壳层)；反之，尚未被电子填充满的支壳层(壳层)称为开支壳层(壳层)(或不满支壳层、壳层)。例如碳原子在基态下，1s 和 2s 支壳层均是闭支壳层，而 2p 支壳层是开支壳层。完全未被电子填充的支壳层(壳层)称为空支壳层(壳层)。

9.3-4　单电子定态的能量和波函数

分别给出 N 电子原子定态能量 E^0 式(9.3-6)和斯勒脱行列式波函数 Ψ_A 式(9.3-5)的 N 个单电子定态能量$\{\epsilon_{n_i l_i}\}$和波函数$\{\phi_{(nlmm_s)_i}(\boldsymbol{r},s_z)\}$是由求解单电子定态方程式(9.3-1)而得到的。但是必须指出，上述关于这个方程中平均势场 $u(r)$ 的假设：N 电子原子内每一个电子所处其余 $N-1$ 个电子的平均势场 $u(r)$ 都一样，这并不十分正确。具体讨论一个给定原子的基组态情况。显然，填充于不同壳层(和不同支壳层)中的电子受到其余 $N-1$ 个电子的静电库仑作用力的大小是不同的，越在内壳层(和内支壳层)中的电子受到其余 $N-1$ 个电子的排斥作用力越小。因此，多电子原子内不同壳层(和不同支壳层)中的电子所处其余 $N-1$ 个电子的平均势场 $u_{nl}(r)$ 是不同的。故若要得出由量子数(n,l)表征的壳层和支壳层中单电子定态的能量和波函数，必须求解与平均势场 $u_{nl}(r)$ 相应的单电子定态方程式(9.3-1)。能够求得平均势场$u_{nl}(r)$(例如利用哈特利-福克自洽场方法)，这里从略，认为各个由量子数(n,l)表征的平均势场 $u_{nl}(r)$ 均是设定的。

换句话说，原子的核与不同壳层(和不同支壳层)中的电子之

间的静电库仑吸引力作用所受到其余 $N-1$ 个电子的屏蔽作用是不同的，原子核与越是内壳层（和内支壳层）中电子之间的作用受到越小的屏蔽。可以类同于§4.4中4.4-2段所述，将原子内其余 $N-1$ 个电子对原子核电荷的屏蔽作用等效于将原子核电荷数 Z 改视为有效核电荷数 Z^*，应当记为 Z_{nl}^*，有 $1<Z_{nl}^*<Z$。与§4.4中限于讨论碱金属原子内价电子的情况对比，不同处是：碱金属原子内的价电子只是填充在最外壳层中的唯一一个电子，故价电子定态能量 E_{nl} 式(4.4-10)中总有 $Z^*\gtrsim 1$；这里对一般多电子原子内在任一壳层（支壳层）中的电子来说，单电子能量若类同式(4.4-10)采用类氢离子能量的表示形式，应当写为

$$\varepsilon_{nl}=-\frac{Z_{nl}^{*2}\mu e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} \tag{9.3-7}$$

式中，Z_{nl}^* 对于较内的诸壳层来说强烈依赖于壳层主量子数 n，越是在内壳层中（主量子数 n 越小）的电子所感受到核电荷作用的有效核电荷数 Z_{nl}^* 就越接近于 Z（例如对于K壳层中的电子来说，可以合理地认为 $Z_{10}^*\simeq Z-1$）；Z_{nl}^* 对角量子数 l 的依赖关系则相对地很小。对于较外的诸壳层来说，Z_{nl}^* 随着壳层主量子数 n 的变化比较平缓，而对角量子数 l 的依赖关系则相对地较为显著。由此可见，多电子原子内壳层中单电子的定态能量是很低的。特别是在最内的K壳层中单电子的能量比氢原子基态能量有更低的负值，为 $\varepsilon_{10}=Z_{10}^{*2}E_{\text{氢基态}}\simeq(Z-1)^2E_{\text{氢基态}}$。多电子原子最外壳层和支壳层中单电子的定态能量则近似于氢原子的基态能量。事实上，由式(9.3-7)，最外壳层和支壳层中单电子的定态能量

$$\varepsilon_{nl}=\left(\frac{Z_{nl}^*}{n}\right)^2E_{\text{氢基态}}\sim E_{\text{氢基态}}$$

同样，由量子数 (n,l) 表征的壳层和支壳层中单电子定态波函数的径向函数 $R_{nl}(r)$ 可以采用类氢离子的相应径向函数，但须将函数中的核电荷数 Z 改取为相应的有效核电荷数 Z_{nl}^*。

另外，还可以粗略地估算多电子原子内各个壳层和支壳层的

"半径"。按照玻尔氢原子量子论，由电子圆周运动轨道半径式(1.5-31)$r_n=a_0\frac{n^2}{Z}$，将量子数为(n,l)的壳层和支壳层的"半径"表示为

$$R_{nl}=a_0\frac{n^2}{Z_{nl}^*},\qquad n=1,2,3,\cdots \tag{9.3-8}$$

由此可知，多电子原子内壳层的"半径"很小。最内的K壳层"半径"$R_{10}=\frac{a_0}{Z_{10}^*}\simeq\frac{a_0}{Z-1}$；对于重元素的原子来说，$R_{10}$远小于玻尔半径$a_0$。最外壳层"半径"是玻尔半径$a_0$的$\frac{n^2}{Z_{nl}^*}$倍，实际上比$a_0$大不了许多倍。

至于对各个内壳层和支壳层中电子来说的有效核电荷数Z_{nl}^*，可以借助于后面§9.5中所述的一些方法由实验定出。

9.3-5 元素周期表

1869年门捷列夫(Д.И.Менделеев)在总结元素化学性质的基础上创立了元素周期表。元素按原子序数排列以后，其物理性质和化学性质出现周期性的相似。现在知道，原子序数等于中性原子内电子的数目。原子内的电子是按壳层和支壳层填充单电子态的。原子在基态下，诸元素原子最外壳层和支壳层的电子组态会出现周期性的重复，而元素的物理和化学性质正是由元素的原子基态下最外层诸电子的数目和排列所决定的。

表9.3-2列出了各种元素原子在基态下原子内的电子按壳层和次壳层的填充顺序。

表 9.3-2　　各原子的电子壳层结构

电子壳层		K	L		M			N					
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f		第一级电离能(eV)
原子序数Z	元素											基项	
1	氢 H	1										$^2S_{1/2}$	13.60
2	氦 He	2										$^1S_0$	24.59
3	锂 Li	2	1									$^2S_{1/2}$	5.39
4	铍 Be	2	2									$^1S_0$	9.32
5	硼 B	2	2	1								$^2P_{1/2}$	8.30
6	碳 C	2	2	2								$^3P_0$	11.26
7	氮 N	2	2	3								$^4S_{3/2}$	14.53
8	氧 O	2	2	4								$^3P_2$	13.62
9	氟 F	2	2	5								$^2P_{3/2}$	17.42
10	氖 Ne	2	2	6								$^1S_0$	21.56
11	钠 Na				1							$^2S_{1/2}$	5.14
12	镁 Mg				2							$^1S_0$	7.65
13	铝 Al				2	1						$^2P_{1/2}$	5.99
14	硅 Si	氖(Ne)原子结构			2	2						$^3P_0$	8.15
15	磷 P				2	3						$^4S_{3/2}$	10.49
16	硫 S				2	4						$^3P_2$	10.36
17	氯 Cl				2	5						$^2P_{3/2}$	12.97
18	氩 Ar				2	6						$^1S_0$	15.76
19	钾 K							1				$^2S_{1/2}$	4.34
20	钙 Ca							2				$^1S_0$	6.11
21	钪 Sc						1	2				$^2D_{3/2}$	6.56
22	钛 Ti						2	2				$^3F_2$	6.83
23	钒 V						3	2				$^4F_{3/2}$	6.75
24	铬 Cr	氩(Ar)原子结构					5	1				$^7S_3$	6.77
25	锰 Mn						5	2				$^6S_{5/2}$	7.43
26	铁 Fe						6	2				$^5D_4$	7.90
27	钴 Co						7	2				$^4F_{9/2}$	7.88
28	镍 Ni						8	2				$^3F_4$	7.64
29	铜 Cu						10	1				$^2S_{1/2}$	7.73
30	锌 Zn						10	2				$^1S_0$	9.39
31	镓 Ca						10	2	1			$^2P_{1/2}$	6.00
32	锗 Ge						10	2	2			$^3P_0$	7.90
33	砷 As	氩(Ar)原子结构					10	2	3			$^4S_{3/2}$	9.82
34	硒 Se						10	2	4			$^3P_2$	9.75
35	溴 Br						10	2	5			$^2P_{3/2}$	11.81
36	氪 Kr						10	2	6			$^1S_0$	14.00

续表

电子壳层		K	L	M	N				O					P							
		1s	sp	spd	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s	6p	6d	6f	6g	6h		第一级电离能(eV)
原子序数Z	元素																			基项	
37	铷 Rb	氪(Kr)原子结构							1											$^2S_{1/2}$	4.18
38	锶 Sr								2											$^1S_0$	5.69
39	钇 Y						1		2											$^2D_{3/2}$	6.22
40	锆 Zr						2		2											$^3F_2$	6.63
41	铌 Nb						4		1											$^6D_{1/2}$	6.76
42	钼 Mo						5		1											$^7S_3$	7.09
43	锝 Tc						6		1											$^6D_{9/2}$	7.28
44	钌 Ru						7		1											$^5F_5$	7.36
45	铑 Rh						8		1											$^4F_{9/2}$	7.46
46	钯 Pd						10													$^1S_0$	8.34
47	银 Ag	钯(Pd)原子结构							1											$^2S_{1/2}$	7.58
48	镉 Cd								2											$^1S_0$	8.99
49	铟 In								2	1										$^2P_{1/2}$	5.79
50	锡 Sn								2	2										$^3P_0$	7.34
51	锑 Sb								2	3										$^4S_{3/2}$	8.64
52	碲 Te								2	4										$^3P_2$	9.01
53	碘 I								2	5										$^2P_{3/2}$	10.45
54	氙 Xe								2	6										$^1S_0$	12.13
55	铯 Cs	氙(Xe)原子结构												1						$^2S_{1/2}$	3.89
56	钡 Ba													2						$^1S_0$	5.21
57	镧 La	1s 到 4d 满壳层结构							2	6	1			2						$^2D_{3/2}$	5.58
58	铈 Ce							2	2	6				2						$^3H_4$	5.54
59	镨 Pr							3	2	6				2						$^4I_{9/2}$	5.46
60	钕 Nd							4	2	6				2						$^5I_4$	5.52
61	钷 Pm							5	2	6				2						$^6H_{5/2}$	5.55
62	钐 Sm							6	2	6				2						$^7F_0$	5.64
63	铕 Eu							7	2	6				2						$^8S_{7/2}$	5.67
64	钆 Gd							7	2	6	1			2						$^9D_2$	6.15
65	铽 Tb							9	2	6				2						$^6H_{15/2}$	5.86
66	镝 Dy							10	2	6				2						$^5I_8$	5.94
67	钬 Ho							11	2	6				2						$^4I_{15/2}$	6.02
68	铒 Er							12	2	6				2						$^3H_6$	6.11
69	铥 Tm							13	2	6				2						$^2F_{7/2}$	6.18
70	镱 Yb							14	2	6				2						$^1S_0$	6.25
71	镥 Lu							14	2	6	1			2						$^2D_{3/2}$	5.43

电子壳层		K	L	M	N	O					P						Q			
						5s	5p	5d	5f	5g	6s	6p	6d	6f	6g	6h	7s	7p		第一级电离能(eV)
原子序数Z	元素																		基项	
72	铪 Hf	1s 到 5p 满壳层结构						2			2								$^3F_2$	6.83
73	钽 Ta							3			2								$^4F_{3/2}$	7.89
74	钨 W							4			2								$^5D_0$	7.98
75	铼 Re							5			2								$^6S_{5/2}$	7.88
76	锇 Os							6			2								$^5D_4$	8.7
77	铱 Ir							7			2								$^4F_{9/2}$	9.1
78	铂 Pt							9			1								$^3D_3$	9.0
79	金 Au							10			1								$^2S_{1/2}$	9.23
80	汞 Hg	1s 到 5d 满壳层结构									2								$^1S_0$	10.44
81	铊 Tl										2	1							$^2P_{1/2}$	6.11
82	铅 Pb										2	2							$^3P_0$	7.42
83	铋 Bi										2	3							$^4S_{3/2}$	7.29
84	钋 Po										2	4							$^3P_2$	8.42
85	砹 At										2	5							$^2P_{3/2}$	9.65
86	氡 Rn										2	6							$^1S_0$	10.75
87	钫 Fr	氡(Rn)原子结构															1		$^2S_{1/2}$	3.97
88	镭 Ra																2		$^1S_0$	5.28
89	锕 Ac										2	6	1				2		$^2D_{3/2}$	5.17
90	钍 Th										2	6	2				2		$^3F_2$	6.08
91	镤 Pa								2		2	6	1				2		$^4K_{11/2}$	5.89
92	铀 U								3		2	6	1				2		$^5L_6$	6.19
93	镎 Np								4		2	6	1				2		$^6L_{11/2}$	6.27
94	钚 Pu								6		2	6					2		$^7F_0$	6.06
95	镅 Am								7		2	6					2		$^8S_{7/2}$	5.99
96	锔 Cm								7		2	6	1				2		$^9D_2$	6.02
97	锫 Bk								8		2	6	1				2		$^8G_{15/2}$	6.23
98	锎 Cf								10		2	6					2		$^5I_8$	6.30
99	锿 Es								11		2	6					2		$^4I_{15/2}$	6.42
100	镄 Fm								12		2	6					2		$^3H_6$	6.50
101	钔 Md								13		2	6					2		$^2F_{7/2}$	6.58
102	锘 No								14		2	6					2		$^1S_0$	6.65
103	铹 Lw								14		2	6	1				2		$^2D_{3/2}$	
104	铲 Rf								14		2	6	2				2			
105	锝 Ha								14		2	6	3				2			

从表中看出，原子逐一增加电子，电子逐次填充各壳层和支壳层的实际顺序（即诸元素原子外支壳层中单电子能级高低的实际顺序）如表 9.3-3 所示。有不完全按照主量子数 n 的大小顺序填充的情况，例如电子先填充 4s 支壳层，后填充 3d 支壳层，等等。这主要源于多电子原子内单电子所处的势场是核的库仑场与其余 $N-1$ 个电子提供的静电平均中心场的叠加，外支壳层中的电子所处的中心势场较大地偏离了单纯的库仑场，因而外支壳层中单电子能级 ϵ_{nl} 的高低就不完全像氢原子和类氢离子的能级那样严格地按主量子数 n 的大小顺序排列，n 较小但 l 较大的能级可能偏高。但是，表 9.3-3 所示的顺序并不是多电子原子内壳层和支壳层中单电子能级高低的顺序。例如，在一个最外层电子已填到 P 壳层（n=6）的原子内，K、L、M 等壳层中的单电子能级高低就不是按表 9.3-3 的顺序，而是仍按表 9.3-1 中自上到下再由左到右的顺序。这是由于多电子原子内壳层中的电子所处的中心势场偏离核的库仑场不大。

表 9.3-3

电子填充次序	1s	2s2p	3s3p	4s3d4p	5s4d5p	6s4f5d6p	7s5f6d
各支壳层满额电子数	2	2 6	2 6	2 10 6	2 10 6	2 14 10 6	2 14 10
各周期电子增加数	2	8	8	18	18	32	19（未满）
原子序数	1～2	3～10	11～18	19～36	37～54	55～86	87～105
元素的周期	1	2	3	4	5	6	7

下面应用原子的电子壳层结构理论来介绍元素周期表，如表

9.3-4 所示。

表 9.3-4　　　　元素周期表

周期\族	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB	VIIIB	VIIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89** Ac	104 Rf	105 Ha													

*镧系元素：	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
**锕系元素：	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw

第一周期（Z＝1、2）共有氢和氦两种元素。原子内分别有一个和两个电子，基态下填充 $n=1$ 壳层（K 壳层，只有 1s 一个支壳层）。氦的两个电子已将 K 壳层填满，形成闭壳层，故第一周期只有两种元素。

第二周期（3⩽Z⩽10）共有 8 种元素，即锂、铍、硼、碳、氮、氧、氟和氖。原子内分别有 3～10 个电子，基态下 2 个电子填满 K 壳层，其余 1～8 个电子填充 $n=2$ 壳层（L 壳层，共包括 2s 和 2p 两个支壳层）。从锂起，开始了第二周期。至铍，电子已填满 2s 支壳层；至氖，电子又已填满 2p 支壳层。这样，K、L 两个壳层都被填满，从而结束了第二周期。

第三周期($11\leqslant Z\leqslant 18$)也有8种元素,从钠起至氩止。这个周期中的元素原子内电子填充最外壳层的情况完全相似于第二周期的情况。基态下原子内有10个电子填满K和L壳层,其余1～8个电子填充$n=3$壳层(M壳层)。从钠起,电子填充3s支壳层,第三周期开始。至镁,电子已填满3s支壳层;至氩,电子又填满3p支壳层。当第三周期结束,M壳层的3s和3p支壳层均已填满,是满支壳层,但3d支壳层是空的(因为$3d$能级在$4s$能级之上),即M壳层并未填满。

自第四周期开始,情况复杂一些。第四周期($19\leqslant Z\leqslant 36$)有18种元素,从钾起至氪止。原子在基态下18个内层电子填满K、L壳层以及M壳层的3s、3p两个支壳层,其余1～18个电子依次填充4s、3d和4d支壳层。从钾起,电子填充4s支壳层,第四周期开始。从第四周期起元素分为A族和B族。从钾至钙(两种元素),4s支壳层已填满而3d支壳层完全空着;从镓至氪(6种元素),3d支壳层已经完全填满,电子再依次填充4p支壳层至填满。这8种元素属A族。中间从钪至锌,电子依次填充3d支壳层至填满的10种元素属B族。当第四周期结束,K、L和M壳层均已填满,N壳层的4s和4p支壳层也已填满,但4d和4f支壳层是空的(因为按表9.3-3,$4d$和$4f$能级分别高于$5s$和$6s$能级),N壳层并未填满。

第五周期($37\leqslant Z\leqslant 54$)也有18种元素,从铷起至氙止。原子在基态下电子填充外壳层和支壳层(5s、4d和5p三个支壳层)的情况与第四周期的相似。中间从钇至镉,电子依次填充4d支壳层至填满的10种元素属B族。当第五周期结束,N壳层的4d支壳层以及O壳层的5s和5p支壳层都已填满。事实上,由于$4s$与$3d$能级、$5s$与$4d$能级分别相当接近,几乎简并,因而电子的填充出现了一些不完全规则的现象。并且,造成元素有多价性。例如铜有一价和两价,在基组态$(3d)^{10}4s$下为一价,在组态$(3d)^9 4s^2$下为两价。

第六周期($55\leqslant Z\leqslant 86$)有32种元素,从铯起至氡止。原子在

基态下 54 个内层电子填满 K、L 和 M 壳层以及 N 壳层的 4s、4p、4d 支壳层和 O 壳层的 5s、5p 支壳层，其余 1～32 个电子依次填充 6s、4f、5d 和 6p 支壳层。元素除了分为 A 族（包括铯和钡——电子填充 6s 支壳层至填满，而 4f、5d 和 6p 支壳层全是空着的；以及从铊至氡——6s、4f 和 5d 支壳层已经填满，电子再依次填充 6p 支壳层至填满）和 B 族（从镧至汞，电子依次填充 5d 支壳层至填满）之外，3B 族中从镧至镥（57≤Z≤71）电子依次填充 4f 支壳层至填满的 15 种元素称为镧系元素（也称为稀土元素）。由于 4f 支壳层在闭支壳层 $(5s)^2(5p)^6(6s)^2$ 以内，4f 电子被外闭支壳层屏蔽，对原子的化学性质不起作用，因此这 15 个镧系元素具有极相似的化学性质，用化学方法难于分离开它们，它们在元素周期表中占同一位置。另外，由于 $4f$ 与 $5d$ 两个能级很接近，电子的填充不完全规则。

第七周期（87≤Z）的元素都是放射性元素。自然界中存在的元素到铀（Z＝92）为止，比铀还重的元素都是人工制造出来的。3B 族中从锕到铹（89≤Z≤103）电子依次填充 5f 支壳层至填满的 15 种元素称为锕系元素。5f 支壳层在闭支壳层 $(6s)^2(6p)^6(7s)^2$ 以内，因而锕系元素的化学性质彼此也极为相似，在元素周期表中占同一格。另外，$5f$ 与 $6d$ 两个能级也很接近。现今，所得到的元素尚远没有将第七周期占满。

下面再按族来阐述。同一族元素的性质之所以相似，是由于它们最外壳层和支壳层中的电子组态相似。例如 1A 族元素，称为碱金属元素，包括锂、钠、钾、铷、铯和钫，它们的原子在基态下的电子壳层结构都是在闭壳层（或支壳层）$(ns)^2(np)^6$ 外有一个处于 s 态的价电子［锂是 $(1s)^2(2s)^1$ 结构］；这个价电子受原子核的束缚较小，较容易形成化学键，故这些元素的化学性质活泼，金属性强，原子的电离能很小，容易失去这个价电子而与非金属性原子结合，化合价为＋1。又如 7A 族元素，称为卤族元素，包括氟、氯、溴、碘和砹，它们的基态原子的电子壳层结构都是最外壳层和支壳层的电

子组态为$(ns)^2(np)^5$，比$(np)^6$闭支壳层少一个电子，或等效地说是$(np)^6$闭支壳层中有一个空位；它们的非金属性强，原子容易获得一个电子而形成稳定的满支壳层结构，化合价为−1。再如8A族（即零族）元素，称为惰性气体，包括氦、氖、氩、氪、氙和氡，原子在基态下最外是闭支壳层$(ns)^2(np)^6$结构（氦是闭壳层$(1s)^2$结构）；闭支壳层中的电子所受到原子核的束缚远比闭支壳层外的一个电子所受到的为大，故惰性气体原子非常稳定，闭支壳层中的电子极难形成化学键，因而它们的化学性质极不活泼，都是以单原子形态存在于自然界中，要使闭支壳层中的电子激发到高能级或者电离是很困难的。

图9.3-1示出元素的原子第一级电离能随原子序数Z的变化。变化的周期性是十分明显的。这是诸元素原子基态下电子组态的周期性的反映；它反过来又揭示出元素的化学性质为什么会有周期性的变化。

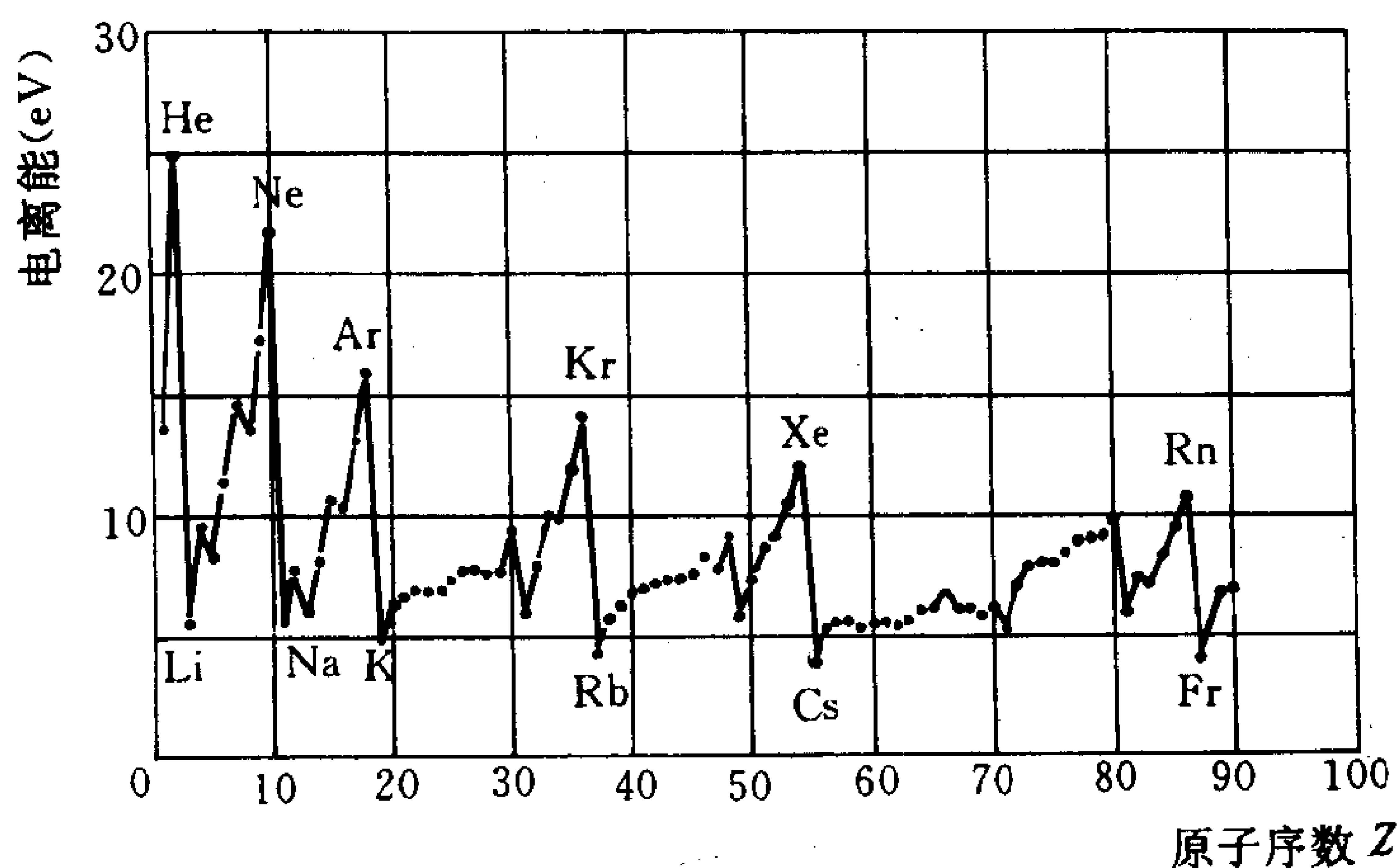


图9.3-1 原子的第一级电离能随原子序数Z的变化

§9.4 多电子原子:原子态,能级和光谱

9.4-1 原子态;*LS* 耦合与 *jj* 耦合

原子在一个态下,总有一定的电子组态,记为 γ;则原子这个态的波函数可以写成原子内诸单电子定态波函数的乘积,也可利用狄喇克符号记为 $|\gamma>$。进一步,将原子内诸单电子定态波函数的乘积作粒子交换对称化(反对称)而成为一个斯勒脱行列式函数,则原子这个态的态矢量利用狄喇克符号记为 $|\{\gamma\}>$。例如锂原子在基态下,电子组态为 $1s^2 2s^1$,则锂原子的基态态矢量记为

$$|\gamma> = |100\,\frac{1}{2}>_1 |100-\frac{1}{2}>_2 |200m_s>_3 \qquad (9.4\text{-}1)$$

$$|\{\gamma\}> = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} |100\,\frac{1}{2}>_1, & |100\,\frac{1}{2}>_2, & |100\,\frac{1}{2}>_3 \\ |100-\frac{1}{2}>_1, & |100-\frac{1}{2}>_2, & |100-\frac{1}{2}>_3 \\ |200m_s>_1, & |200m_s>_2, & |200m_s>_3 \end{vmatrix}$$

(9.4-2)

以上态矢量 $|\{\gamma\}>$ 仅用于描述原子的没有计及诸电子角动量之间耦合的态。

但是,必须计及原子内诸电子角动量之间的耦合,下面会看到,由于耦合而得到不同结果的原子态相应有不同的能量。然而,如果计及原子内诸电子轨道角动量及自旋之间的耦合,则对原子态的描述又不会简单容易。下面,只考虑两种极端情形。

1. *LS* 耦合

不计一个电子的轨道角动量与另一个电子的自旋之间的耦合,在一般情况下这种耦合是很弱的。倘若诸电子之间轨道角动量的耦合比每个电子的自旋-轨道角动量之间的耦合强得多,则所有

电子的轨道角动量会优先耦合而成一个轨道总角动量：$\sum_{i=1}^{N}\hat{L}_i=\hat{L}$；记其角量子数为 L，对于原子一个给定的电子组态来说 L 有多个可能取值。又若诸电子之间自旋的耦合也比每个电子的自旋-轨道角动量之间的耦合强得多，则所有电子的自旋也会优先耦合而成一个总自旋：$\sum_{i=1}^{N}\hat{S}_i=\hat{S}$，记其角量子数为 S，它对于原子的一个电子组态来说也有多个可能取值。角动量经这样耦合后所构成的原子态记为 $|\{\gamma\},LM_LSM_S>$。

然后，如果再计及原子的轨道总角动量 $\hat{L}$ 与总自旋 $\hat{S}$ 之间的耦合，它们将耦合而成原子的总角动量 $\hat{J}$：

$$\hat{J}=\hat{L}+\hat{S} \tag{9.4-3}$$

记总角量子数为 J，按两个独立的角动量耦合的 Δ 关系式(6.5-12)，有

$$J=L+S,L+S-1,\cdots,|L-S| \tag{9.4-4}$$

角动量再经这样耦合后所构成的原子态记为 $|\{\gamma\},LSJM_J>$。

在原子光谱学中，通常将有一组给定 L 和 S 值的诸原子态 $|\{\gamma\},LM_LSM_s>$ 的集合，因为 $M_L=L,L-1,\cdots,-L$ 和 $M_s=S,S-1,\cdots,-S$，故共有 $(2L+1)(2S+1)$ 个态，称为原子的一个项，记作 $\gamma^{2S+1}L$。其中，γ 是原子的电子组态；$L=0,1,2,3,4,\cdots$，分别标记为 S、P、D、F、G、$\cdots$；由 $2S+1$，称原子属于这一个项的自旋态是 $2S+1$ 重态。原子的同一电子组态 γ 可以构成几个不同的原子项 ^{2S+1}L。氦原子的情况是最简单的，任一单激发组态构成 $S=0$ 和 1 两个不同的项(分属仲氦和正氦)。另外，又称 $\gamma^{2S+1}L_J$ 为原子项的精细结构分量(或称为项 $\gamma^{2S+1}L$ 的子项)。由式(9.4-4)知，原子的一个项 $\gamma^{2S+1}L$ 共有 $2L+1$ 个(若 $L<S$)或 $2S+1$ 个(若 $L>S$)子项；每一个子项 $\gamma^{2S+1}L_J$ 有 $2J+1$ 个不同的原子态 $|\{\gamma\},LSJM_J>$， $M_J=J,J-1,\cdots,-J$。

原子的任一闭支壳层中，全部 $2(2l+1)$ 个电子耦合而成的轨

道总角动量角量子数 L 和总自旋角量子数 S 都等于零，这是由于磁量子数 $M_L=\sum m_i$ 和 $M_S=\sum m_{si}$ 都仅仅等于零。因而，任一闭支壳层中全部电子耦合而成的总角动量角量子数 J 等于零。于是，原子的角量子数 L、S 及 J 均只由所有开支壳层中的诸电子共同决定。

下面为了明确起见，具体讨论开支壳层中只有两个电子的原子。作为例子，考察碳原子的一个激发组态，设其中一个价电子在 $2p$ 态，另一个价电子在 $3p$ 态。由总角量子数 $L=0$、1、2 和 $S=0$、1 知，原子可能的项是

$$1s^2 2s^2 2p^1 3p^1 [{}^1S, {}^1P, {}^1D, {}^3S, {}^3P, {}^3D] \qquad (9.4\text{-}5)$$

但若碳原子的一个价电子在 $2p$ 态，而另一个价电子在 $3d$ 态，则 $L=1$、2、3和 $S=0$、1，原子可能的项是

$$1s^2 2s^2 2p^1 3d^1 [{}^1P, {}^1D, {}^1F, {}^3P, {}^3D, {}^3F] \qquad (9.4\text{-}6)$$

这里必须强调指出：原子的开支壳层中可能有两个或两个以上的电子处于同一支壳层，这几个电子称为同科电子（或等效电子）。同科单电子态的量子数 n 和 l 分别都已一样，按照泡利不相容原理，则磁量子数 m 和 m_s 就再不可能又分别都一样（这不同于非同科单电子态）。于是，原子的开支壳层中有同科电子的情形与没有同科电子的情形相比较，对于构成原子的项来说结果会不完全一样。作为例子，先考察氦原子的第一激发组态 $1s^1 2s^1$，两个电子是非同科电子，有 $L=0$ 和 $S=0$、1，故原子可能的项是 $1s^1 2s^1 [{}^1S, {}^3S]$；但若氦原子处于基组态 $1s^2$，两个电子是同科电子，则有 $L=0$ 和 $S=0$（不允许 $S=1$），故原子可能的项只是 $1s^2[{}^1S]$。又作为例子，考察碳原子的基组态 $1s^2 2s^2 2p^2$，其中两个 2p 电子是同科电子。碳原子由这个电子组态构成的所有可能原子项比式(9.4-5)所示的要少。如表 9.4-1 所示。由于两个 $2p$ 电子态的量子数 $n=2$、$l=1$ 分别相同，泡利不相容原理限制这两个电子态的磁量子数 m 和 m_s 不能又分别相同，故表中主对角线上诸方格所代表的原子态是不存在的。另外，由于两个 2p 电子是同科的，故表中以主对角

线为轴而对称的两个方格所代表的是原子同一个态。因而，碳原子实际存在的态只是表中左下部那 15 个方格（它们给出总磁量子数 M_L、M_S 的 15 组值）所代表的态，它们组成原子可能的项是

$$1s^2 2s^2 2p^2[{}^1S, {}^1D, {}^3P] \tag{9.4-7}$$

表 9.4-1

M_S / M_L	m_1	$+1$	$+1$	0	0	-1	-1
	m_{s1}	$-1/2$	$+1/2$	$-1/2$	$+1/2$	$-1/2$	$+1/2$
m_2	m_{s2}						
$+1$	$-1/2$						
$+1$	$+1/2$	0 2					
0	$-1/2$	-1 1	0 1				
0	$+1/2$	0 1	1 1	0 0			
-1	$-1/2$	-1 0	0 0	-1 -1	0 -1		
-1	$+1/2$	0 0	1 0	0 -1	1 -1	0 -2	
		${}^1S_0$		${}^3P_{0,1,2}$		${}^1D_2$	

共有三个项，比式(9.4-5)所示的少三个项。可以看出，实际上只存在角量子数 L 与 S 之和为偶数的项，这是原子态具有粒子交换对称性（反对称，表现为受到泡利不相容原理限制）的结果。这个结论适用于开支壳层中仅有两个电子并且是同科电子的任意多电子原子。例如对于$(nd)^2$ 电子组态，由角量子数 $L=0$、1、2、3、4，$S=0$、1 以及 $L+S=$偶数知，原子可能的项是

$$(nd)^2[{}^1S, {}^1D, {}^1G, {}^3P, {}^3F] \tag{9.4-8}$$

表 9.4-2 中列出了原子开支壳层中同科电子组态$(ns)^k$　$(k=1,2)$，$(np)^k$　$(k=1\sim6)$以及$(nd)^k(k=1\sim10)$所构成的原子可

能项(假定其余的电子都在闭支壳层中)。得出这些结果的过程自然更较繁赘,这里从略。但是值得指出:由于一个闭支壳层的总角量子数 $L=0$、$S=0$,故相互补充而成为闭支壳层的两个电子组态[例如$(n\text{p})^1$与$(n\text{p})^5$、$(n\text{p})^2$与$(n\text{p})^4$等]必定有相同的 L 和 S 可能取值,因而构成相同的原子诸可能项。

表 9.4-2

电子组态	原子项		
$(n\text{s})^1$	^2S		
$(n\text{s})^2$	^1S		
$(n\text{p})^1,(n\text{p})^5$	^2P		
$(n\text{p})^2,(n\text{p})^4$	$^1(SD)$	^3P	
$(n\text{p})^3$	$^2(PD)$	^4S	
$(n\text{p})^6$	^1S		
$(n\text{d})^1,(n\text{d})^9$	^2D		
$(n\text{d})^2,(n\text{d})^8$	$^1(SDG)$	$^3(PF)$	
$(n\text{d})^3,(n\text{d})^7$	$^2(PD_2FGH)$	$^4(PF)$	
$(n\text{d})^4,(n\text{d})^6$	$^1(S_2D_2FG_2I)$	$^3(P_2DF_2GH)$	^5D
$(n\text{d})^5$	$^2(SPD_3F_2G_2HI)$	$^4(PDFG)$	^6S
$(n\text{d})^{10}$	^1S		

注:表中符号$^2(PD_2FGH)={}^2P\,{}^2D\,{}^2D\,{}^2F\,{}^2G\,{}^2H$,其余类推。

上述 LS 耦合方式(亦称为 Russell-Saunders 耦合)用于描述原子序数较小的元素原子的基态和低激发态比较符合实际。

2. jj 耦合

倘若原子内每一个电子自旋-轨道角动量之间的耦合比诸电子之间轨道角动量的耦合和自旋的耦合分别都要强得多,则每一

个电子的自旋和轨道角动量会耦合而成一个电子的总角动量。第 i 个电子的总角动量 $\hat{\boldsymbol{J}}_i=\hat{\boldsymbol{L}}_i+\hat{\boldsymbol{S}}_i$，记其角量子数为 j_i，则单电子态矢量为 $|n_il_ij_im_{ji}>$。原子的态矢量为由 N 个单电子态矢量所构成的斯勒脱行列式

$$
\begin{aligned}
&|\{\gamma,j_1m_{j1},j_2m_{j2},\cdots,j_Nm_{jN}\}>\\
&=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}
|n_1l_1j_1m_{j1}>_1 & |n_1l_1j_1m_{j1}>_2 & \cdots\\
|n_2l_2j_2m_{j2}>_1 & |n_2l_2j_2m_{j2}>_2 & \cdots\\
\cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots\\
|n_Nl_Nj_Nm_{jN}>_1 & \cdots & |n_Nl_Nj_Nm_{jN}>_N
\end{vmatrix}
\end{aligned}
\tag{9.4-9}
$$

然后，如果再计及原子内各个电子总角动量之间的耦合，它们将耦合而成原子的总角动量 $\hat{\boldsymbol{J}}$

$$\hat{\boldsymbol{J}}=\sum_{i=1}^{N}\hat{\boldsymbol{J}}_i \tag{9.4-10}$$

其总角量子数记为 J。角动量经这样耦合后所构成的原子态记为 $|\{\gamma,j_1j_2\cdots j_N\}JM_J>$。

原子光谱学中，在 jj 耦合情况下记原子的项为 $\gamma(j_1,j_2,\cdots)_J$（它相应于 LS 耦合中原子的子项 $\gamma^{2S+1}L_J$）。例如对于 $nsn'\mathrm{p}$ 电子组态，有 $j_1=\frac{1}{2}$ 和 $j_2=\frac{3}{2}$、$\frac{1}{2}$，故原子的可能项是

$$nsn'\mathrm{p}[(\frac{1}{2},\frac{1}{2})_0,(\frac{1}{2},\frac{1}{2})_1,(\frac{1}{2},\frac{3}{2})_2,(\frac{1}{2},\frac{3}{2})_1] \tag{9.4-11}$$

如果开支壳层中的电子是同科电子，就必须计及泡利不相容原理的限制，同科电子的两个量子数 (j,m_j) 的一组值不能相同。表9.4-3中列出由电子组态 $(n\mathrm{p})^2$ 所构成的原子可能项。值得指出：原子由同一电子组态按照 jj 耦合或者 LS 耦合所构成的原子可能项 $\gamma(j_1j_2\cdots)_J$ 或 $\gamma^{2S+1}L_J$，两者有相同的数目[两者 J 的所有可能取值相同。例如对于 $nsn'\mathrm{p}$ 组态有 $J=0$、1、1、2，对于 $(n\mathrm{p})^2$ 组态有 $J=0$、0、1、2、2]。但是，由于两种耦合方式描述原子的态各取了一种极端情况，故采用它们由原子同一电子组态所构成的两组原子态并

不相同，相应的两个能谱也不相同。

表 9.4-3

M_J	j_1	$\frac{1}{2}$		$\frac{3}{2}$			
j_2	m_{j_2} \ m_{j_1}	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$						
	$-\frac{1}{2}$	0					
$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	2	1				
	$\frac{1}{2}$	1	0	2			
	$-\frac{1}{2}$	0	-1	1	0		
	$-\frac{3}{2}$	-1	-2	0	-1	-2	

$(\frac{1}{2}\frac{1}{2})_0$　$(\frac{1}{2}\frac{3}{2})_2$　$(\frac{3}{2}\frac{3}{2})_0$　$(\frac{3}{2}\frac{3}{2})_2$

$(\frac{1}{2}\frac{3}{2})_1$

jj 耦合方式用于描述原子序数很大的元素原子以及原子的某些高激发态比较符合实际。事实上，§7.3 的 7.3-3 段中所述由氢原子及类氢离子内电子自旋-轨道耦合作用给出的能量一级修正式(7.3-17)知，能量修正的大小与 Z^4 成正比，原子序数愈大则每一个电子的自旋-轨道耦合作用愈显重要。

除了上述 LS 耦合和 jj 耦合两种极端情形之外，还有中间的耦合方式，即在某些原子中对一部分电子采用 LS 耦合方式而对另一部分电子采用 jj 耦合方式描述。这里不作具体叙述。

9.4-2 原子的项能及其精细结构

现在，将多电子原子的哈密顿算符 $\hat{H}$ 由式(9.1-12)、

(9.1-13)和式(9.1-14)再加上每一个电子的自旋-轨道角动量耦合作用项 $\hat{H}'_{SL}$式(7.3-7),写为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' + \hat{H}''$$
$$= \sum_{i=1}^{N}\left[\frac{\hat{\boldsymbol{p}}_i^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} + u(r_i)\right]$$
$$+ \left[- \sum_{i=1}^{N} u(r_i) + \frac{1}{2!}\sum_{i\neq j}^{N} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}\right]$$
$$+ \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2\mu^2c^2}\frac{1}{r_i}\frac{\mathrm{d}V(r_i)}{\mathrm{d}r_i}\hat{\boldsymbol{S}}_i \cdot \hat{\boldsymbol{L}}_i \tag{9.4-12}$$

式中,仍设原子内一个电子处于其余 $N-1$ 个电子提供的静电平均势场 $u(r)$是中心场,并且为简单计,仍设每一个电子所处的平均势场 $u(r)$都一样,上式的第三大项记为 $\hat{H}''$:

$$\hat{H}''= \sum_{i=1}^{N}\zeta(r_i)\hat{\boldsymbol{S}}_i \cdot \hat{\boldsymbol{L}}_i \tag{9.4-13}$$

其中

$$\zeta(r)=\frac{1}{2\mu^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left[-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+u(r)\right] \tag{9.4-14}$$

假定多电子原子的态纯系按照 LS 耦合方式构成。原子在态 $|\{\gamma\},LM_LSM_S>$(属于项 $\gamma^{2S+1}L$)下,相应的能量在独立粒子模型框架内由式(9.1-25)给出。由于这里暂且没有计及轨道总角动量 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 与总自旋 $\hat{\boldsymbol{S}}$ 再耦合而成总角动量 $\hat{\boldsymbol{J}}$,故先略去式(9.4-12)中的 $\hat{H}''$式(9.4-13)。N 电子原子的能量

$$E_{\gamma LS}=< \{\gamma\},LM_LSM_S|\hat{H}_0 + \hat{H}'|\{\gamma\},LM_LSM_S >$$
$$=< \{\gamma\},LM_LSM_S|\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\hat{\boldsymbol{p}}_i^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}\right)$$
$$+ \frac{1}{2!}\sum_{i\neq j}^{N} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}|\{\gamma\},LM_LSM_S > \tag{9.4-15}$$

虽然上式的哈密顿算符 $\hat{H}_0+\hat{H}'$ 中没有计入与电子自旋有关的作用,但是量子力学的具体分析和计算(这里略去,读者可以参

阅高等量子力学书籍)指出:(1)哈密顿算符 $\hat{H}_0+\hat{H}'$ 是标量算符;(2)标量算符的类同于上式的矩阵元只有对于角量子数 L、S 和磁量子数 M_L、M_S 而言全是对角的矩阵元方不为零;(3)对角元的值与磁量子数 M_L、M_S 均无关;(4)对角元的值与角量子数 L、S 均有关(参见本章§9.2对氦原子能量的讨论)。因此,$E_{\gamma LS}$ 式(9.4-15)称为原子的项能,原子不同的项 $\gamma^{2S+1}L$ 相应有不同的项能 $E_{\gamma LS}$;这是原子零级近似能量 E^0 式(9.3-6):

$$E^0=<\{\gamma\},LM_LSM_S|\hat{H}_0|\{\gamma\},LM_LSM_S>$$

$$=<\{\gamma\},LM_LSM_S|\sum_{i=1}^{N}\Big[\frac{\hat{p}_i^2}{2\mu}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}+u(r_i)\Big]|\{\gamma\},LM_LSM_S>$$

$$=\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_{n_il_i} \tag{9.4-16}$$

的静电分裂(与自旋-轨道耦合这类磁作用无关):

$$E_{\gamma LS}=E^0+<\{\gamma\},LM_LSM_S|\hat{H}'|\{\gamma\},LM_LSM_S>$$

$$=\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_{n_il_i}+<\{\gamma\},LM_LSM_S|\frac{1}{2!}\sum_{i\neq j}^{N}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}-\sum_{i=1}^{N}u(r_i)|\{\gamma\},LM_LSM_S> \tag{9.4-17}$$

但是,原子同一项 $\gamma^{2S+1}L$ 的诸不同态 $|\{\gamma\},LM_LSM_S>$ 对应有相同的能量。

1925年,洪特(F. Hund)提出了一个关于原子项能高低次序的经验性规则,称为洪特第一定则:原子由同科电子的基组态所构成的诸可能项中,总自旋角量子数 S 越大的项能量越低;对于同一 S 值来说,轨道总角量子数 L 越大的项能量越低。读者在高等量子力学书籍中可以查阅到对这个定则的推导和讨论,这里不作叙述。作为例子,碳原子在基组态下各项的能级如图9.4-1所示意。

原子 LS 项的精细结构能量(项能的分裂)是对于 $L\neq0$ 和

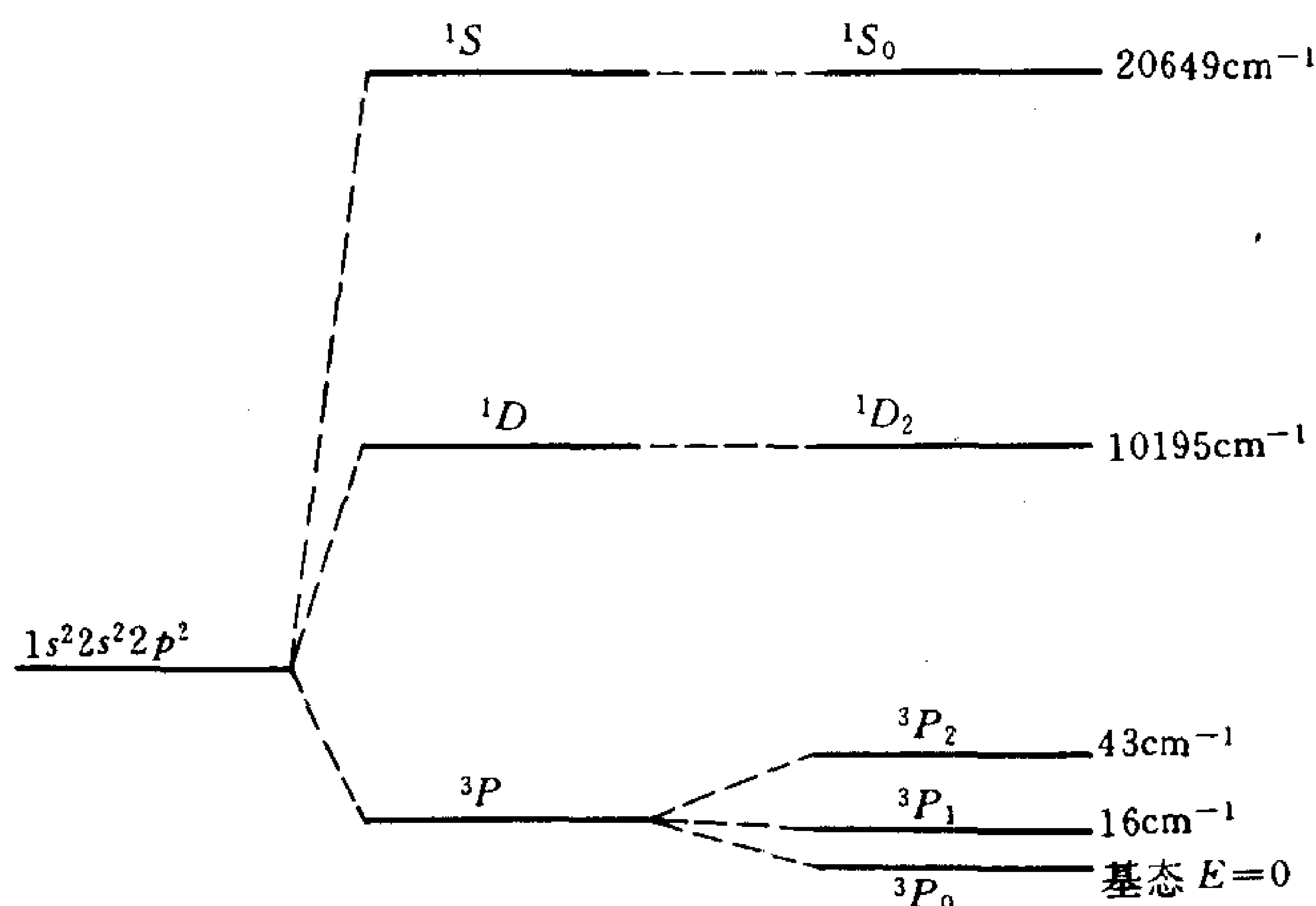


图 9.4-1　碳原子在基组态下的 LS 耦合项能及其精细结构

$S\neq0$的项在项能 $E_{\gamma LS}$式(9.4-17)加上能量的一级修正：

$$E^{(1)}_{\gamma LSJ}=<\{\gamma\},LSJM_J|\hat{H}''|\{\gamma\},LSJM_J>$$

$$=<\{\gamma\},LSJM_J|\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2\mu^2c^2}\frac{1}{r_i}\frac{\mathrm{d}V(r_i)}{\mathrm{d}r_i}\hat{\boldsymbol{S}}_i\cdot\hat{\boldsymbol{L}}_i|\{\gamma\},LSJM_J>,$$

$$L\neq0,\quad S\neq0 \qquad (9.4\text{-}18)$$

式中，$|\{\gamma\},LSJM_J>$是原子项的精细结构子项$^{2S+1}L_J$ 中的一个态，即总 $\hat{L}$ 和总 $\hat{S}$ 再已耦合的一个态。对于 LS 耦合方式，将原子内各个电子的自旋-轨道耦合作用之和 $\hat{H}''$式(9.4-13)视作微扰项处理[没有计入各个电子动能的相对论性修正(索末菲项)和势能的相对论性量子力学修正(达尔文项)，因为这两项作用只造成项能位移，不导致项能对 J 分裂。参见§7.3 和§7.4 对氢原子及类氢离子和对碱金属原子的讨论]。量子力学的具体分析(这里略去，读者可以参阅高等量子力学书籍)指出：(1)$\hat{H}''$也是标量算符；(2)标量算符的类同于式(9.4-18)的矩阵元只有对于量子数 J 和 M_J 而言都是对角的矩阵元方不为零(L 和 S 固定)；(3)对角元的值与总磁量子数 M_J 无关；(4)对角元的值与总角量子数 J 有关。具体计算得到

$$E^{(1)}_{\gamma LSJ} = A(\{\gamma\},LS)[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)],$$
$$L \neq 0, \quad S \neq 0, \quad J = L+S, L+S-1, \cdots, |L-S| \tag{9.4-19}$$

式中，量 $A(\{\gamma\},LS)$ 与原子的电子组态以及角量子数 L、S 均有关，但与总角量子数 J 无关。于是，原子项的精细结构子项能量由式(9.4-17)和式(9.4-19)得为

$$E_{\gamma LSJ} = E_{\gamma LS} + E^{(1)}_{\gamma LSJ},$$
$$L \neq 0, S \neq 0, J = L+S, \cdots, |L-S| \tag{9.4-20}$$

这是原子的项能由于诸电子自旋-轨道耦合这类磁作用而产生的分裂。

两个相邻子项能级的间距为

$$E_{\gamma LSJ} - E_{\gamma LS(J-1)} = 2JA(\{\gamma\},LS) \tag{9.4-21}$$

它正比于两个相邻子项能级中较大的 J 值。这称为朗德间隔定则。

$E^{(1)}_{\gamma LSJ}$ 式(9.4-19)以及式(9.4-21)中的量 $A(\{\gamma\},LS)$ 其值可以是正的，也可能是负的。前者对应于原子一个 LS 项的诸子项能量 $E_{\gamma LSJ}$ 随总角量子数 J 的增大而升高，这称为原子项精细结构能级排列的正常次序；后者对应于 $E_{\gamma LSJ}$ 随 J 的增大而降低，这称为倒转次序，但不能认为是反常情况。1927 年，洪特曾经又提出一个经验性规则，称为洪特第二定则：在由第一定则所确定的能量最低的项中，如果同科电子数小于半满支壳层电子数(即电子实际填充数小于 $2l+1$)，则 J 值越小子项能量 $E_{\gamma LSJ}$ 越低，遵从正常次序；反之，则遵从倒转次序。(若恰好为一半，则 S 值最大的项只有 $L=0$ 一项，没有多重分裂。)碳原子在基组态下项能的精细结构也如图 9.4-1 所示。$npn'p$ 电子组态下项能的精细结构如图 9.4-2 所示意。洪特第二定则有一定的近似性，与式(9.4-19)和式(9.4-21)中量 $A(\{\gamma\},LS)$ 是正值或是负值并不完全一致。不过，洪特定则确定原子在基组态下各个可能子项中的基项却是很成功的。例如，碳原子的基项由式(9.4-7)按洪特定则知是 $^3P_0$。各种元素原子的基

项列于表 9.3-2 中的右边一列。还应指出，洪特定则和朗德间隔定则都不适合于用 jj 耦合方式描述的原子。

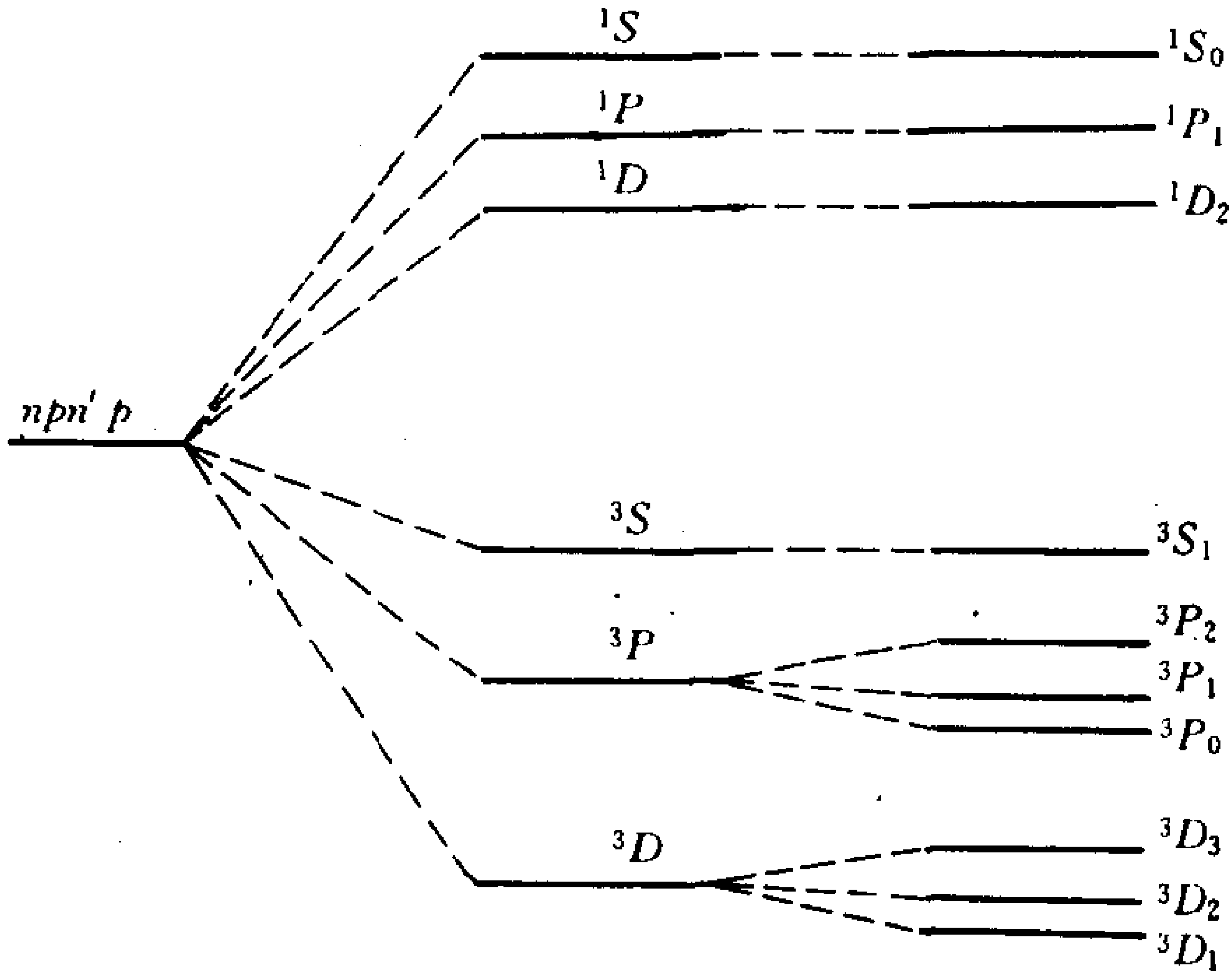


图 9.4-2　$npn'p$ 电子组态下 LS 耦合项能的精细结构

下面再简略说明假若多电子原子的态纯是按照 jj 耦合方式构成的情况。原子在一定的电子组态 γ 下的项能可以按如下两个步骤求出。首先，将原子的哈密顿算符 $\hat{H}$ 式(9.4-12)中暂且略去 $\hat{H}'$ 项，则

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'' = \sum_{i=1}^{N}\left[\frac{\hat{p}_i^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} + u(r_i) + \zeta(r_i)\hat{S}_i \cdot \hat{L}_i\right]$$

$$\xlongequal{\text{记为}} \sum_{i=1}^{N} \hat{h}_i \tag{9.4-22}$$

式中

$$\hat{h} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + u(r) + \zeta(r)\hat{S} \cdot \hat{L} \tag{9.4-23}$$

是单电子的哈密顿算符。类似于 § 7.4 中对碱金属原子的能级精细结构的讨论，记 $\hat{h} = \hat{h}_0 + \hat{h}'$，其中

$$\hat{h}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + u(r)$$

的本征值谱 $\{\varepsilon_{nl}\}$ 和正交归一化本征矢量完备组 $\{|nlsjm_j\rangle\}$ 设为已

知，又将 $\hat{h}'=\zeta(r)\hat{S}\cdot\hat{L}$ 视为微扰项，则单电子在定态 $|nlsjm_j>$ 下能量的一级近似为

$$\varepsilon_{nlj}=\varepsilon_{nl}+\varepsilon_{nlj}^{(1)}=\varepsilon_{nl}+<nlsjm_j|\zeta(r)\hat{S}\cdot\hat{L}|nlsjm_j>$$

$$=\varepsilon_{nl}+\frac{1}{2}<\zeta(r)>_{nl,nl}[j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4}]$$

(9.4-24)

于是认为哈密顿算符为 $\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}''$式(9.4-22)的多电子原子的定态态矢量是已经粒子交换对称化(反对称)的诸单电子定态态矢量 $|nlsjm_j>$ 的乘积，即斯勒脱行列式 $|\{\gamma,j_1m_{j1},j_2m_{j2},\cdots,j_Nm_{jN}\}>$ 式(9.4-9)；相应的能量为

$$E^0_{\gamma,j_1j_2\cdots j_N}=\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_{n_il_ij_i} \qquad (9.4\text{-}25)$$

下一步，再计入 $\hat{H}'$ 项。按照独立粒子模型框架内体系的能量式(9.1-25)，得多电子原子的能量

$$E_{\gamma,j_1j_2\cdots j_N,J}=<\{\gamma,j_1m_{j1}\cdots j_Nm_{jN}\}JM_J|\hat{H}_0+\hat{H}''$$
$$+\hat{H}'|\{\gamma,j_1m_{j1}\cdots j_Nm_{jN}\}JM_J>$$
$$=\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_{n_il_ij_i}+<\{\gamma,j_1m_{j1}\cdots j_Nm_{jN}\}JM_J|\frac{1}{2!}\sum_{i\neq j}^{N}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0r_{ij}}$$
$$-\sum_{i=1}^{N}u(r_i)|\{\gamma,j_1m_{j1}\cdots j_Nm_{jN}\}JM_J>$$
$$=E^0_{\gamma,j_1j_2\cdots j_N}+E^{(1)}_{\gamma,j_1j_2\cdots j_N,J} \qquad (9.4\text{-}26)$$

式中，J 是原子总角动量 $\hat{J}=\sum_{i=1}^{N}\hat{J}_i$ $(\hat{J}_i=\hat{L}_i+\hat{S}_i)$的角量子数，$M_J$ 是相应磁量子数。上式中 $E^{(1)}_{\gamma,j_1j_2\cdots j_N,J}$与 J 有关，但与 M_J 无关，因为 $\hat{H}'$是标量算符。图 9.4-3 是 nsn'p 电子组态按 jj 耦合方式构成的原子项的能级示意图。由上述及对照图 9.4-3 与图 9.4-1、9.4-2 看出，倘若 $\hat{H}'$的作用远大于 $\hat{H}''$的作用，则原子的项适宜于用 LS 耦合方式构成；反之，则较宜用 jj 耦合方式。图 9.4-4 示出元素周期表中碳族(4A 族)元素原子在第一激发电子组态(C2p3s，

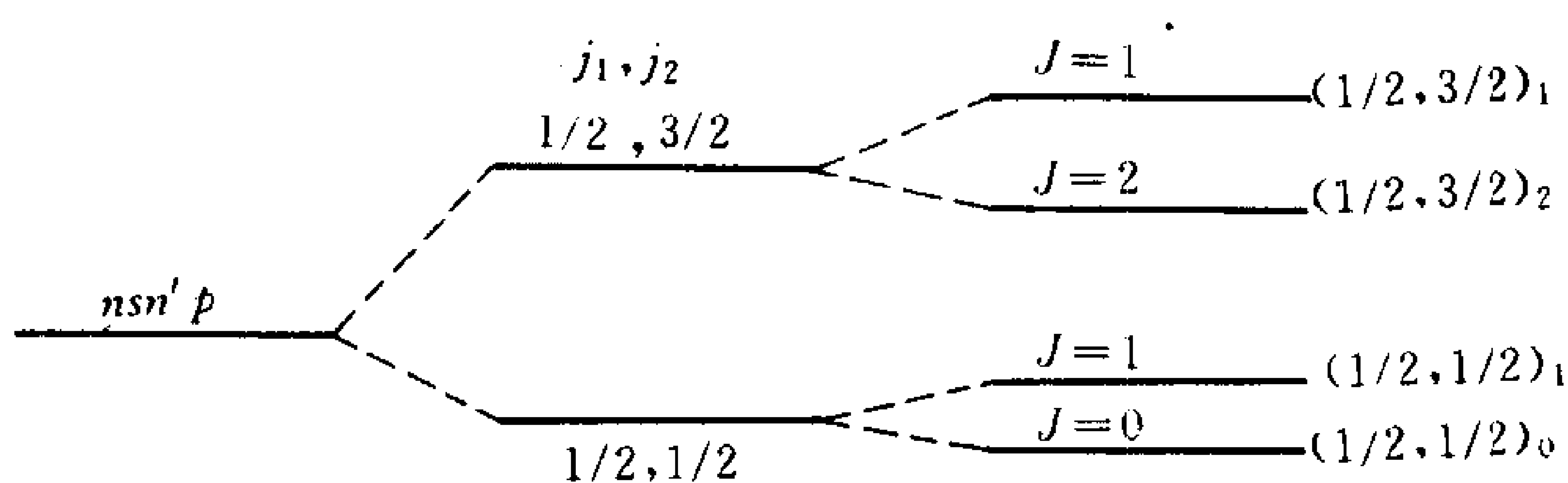


图 9.4-3　nsn'p 电子组态下的 jj 耦合项能

Si3p4s，Ge4p5s，Sn5p6s，Pb6p7s）下项能结构从 LS 耦合向 jj 耦合方式过渡的变化情况。

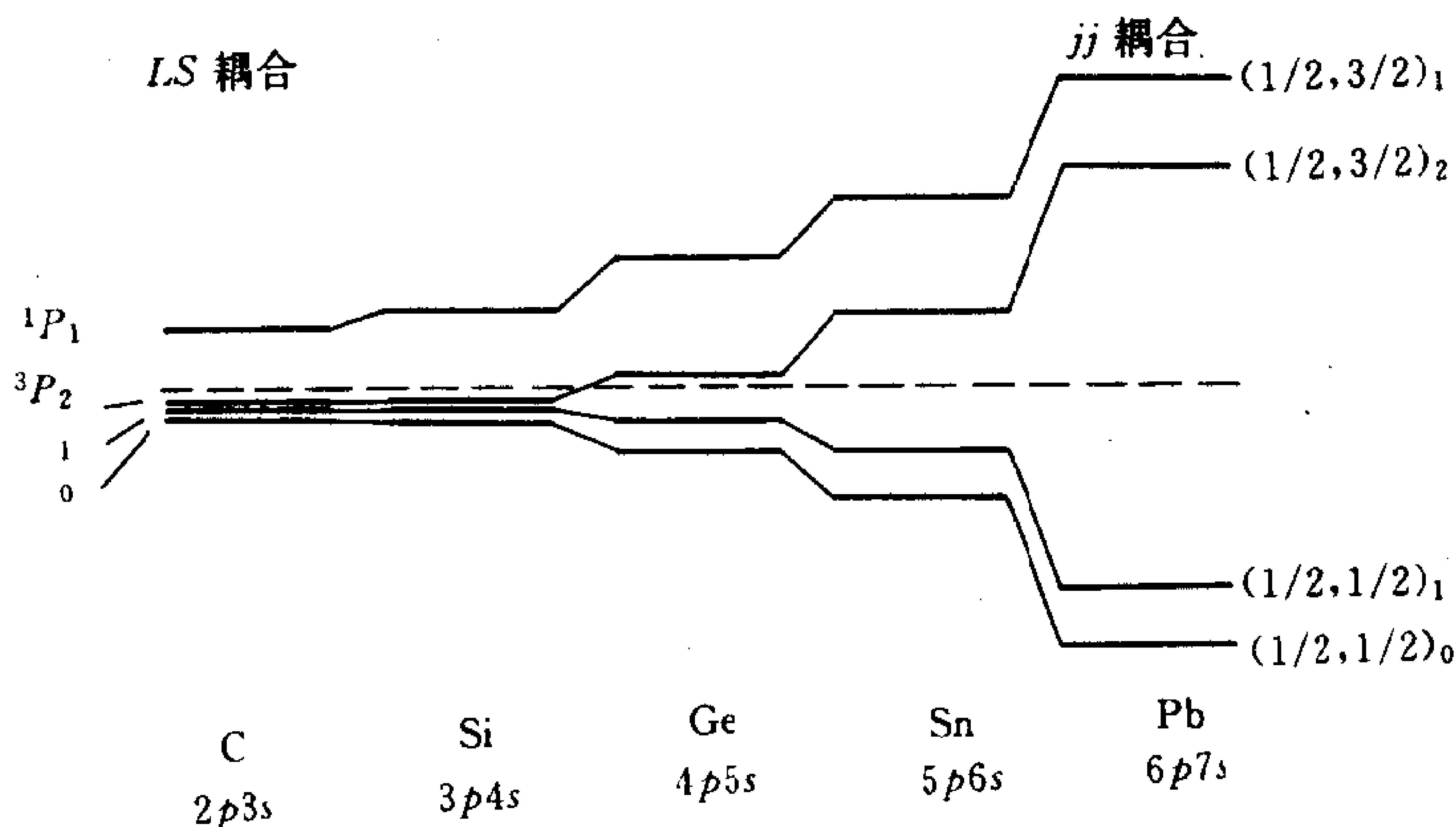


图 9.4-4　碳族原子在第一激发电子组态下的项能：由 LS 耦合到 jj 耦合结构变化示意图

9.4-3　原子能级的反常塞曼分裂与原子的磁矩

假定原子的态完全按 LS 耦合方式构成。原子内所有电子的轨道角动量耦合而成一个轨道总角动量：$\sum_{i=1}^{N}\hat{\boldsymbol{L}}_i=\hat{\boldsymbol{L}}$；第 i 个电子的轨道磁矩由式(4.2-66)所示为 $\hat{\boldsymbol{M}}_{L_i}=-g_L\dfrac{e}{2\mu}\hat{\boldsymbol{L}}_i(g_L=1)$，故原子的轨道总磁矩为

$$\hat{\boldsymbol{M}}_L=\sum_{i=1}^{N}\left(-g_L\frac{e}{2\mu}\hat{\boldsymbol{L}}_i\right)=-g_L\frac{e}{2\mu}\hat{\boldsymbol{L}},\qquad g_L=1 \quad (9.4\text{-}27)$$

同样，原子内所有电子的自旋耦合而成一个总自旋：$\sum_{i=1}^{N}\hat{\boldsymbol{S}}_i=\hat{\boldsymbol{S}}$；第 i 个电子的自旋磁矩由式(6.2-13)为 $\hat{\boldsymbol{M}}_{Si}=-g_S\frac{e}{2\mu}\hat{\boldsymbol{S}}_i \quad (g_S=2)$，因而原子的自旋总磁矩为

$$\hat{\boldsymbol{M}}_S=\sum_{i=1}^{N}\left(-g_S\frac{e}{2\mu}\hat{\boldsymbol{S}}_i\right)=-g_S\frac{e}{2\mu}\hat{\boldsymbol{S}},\qquad g_S=2 \quad (9.4\text{-}28)$$

原子的总磁矩算符写为

$$\hat{\boldsymbol{M}}=\hat{\boldsymbol{M}}_L+\hat{\boldsymbol{M}}_S=-\frac{e}{2\mu}(\hat{\boldsymbol{L}}+2\hat{\boldsymbol{S}}),$$

$$\hat{\boldsymbol{L}}=\sum_{i=1}^{N}\hat{\boldsymbol{L}}_i,\qquad \hat{\boldsymbol{S}}=\sum_{i=1}^{N}\hat{\boldsymbol{S}}_i \quad (9.4\text{-}29)$$

原子在外恒定均匀弱磁场 $\boldsymbol{B}$ 中（设磁场方向沿 z 轴方向），总磁矩与磁场的耦合作用是

$$\hat{H}'=-\hat{\boldsymbol{M}}\cdot\boldsymbol{B}=\frac{eB}{2\mu}(\hat{L}_z+2\hat{S}_z) \quad (9.4\text{-}30)$$

在态 $|\{\gamma\},LSJM_J>$ 下，近似地应用非简并情况的定态微扰论计算原子子项能量的一级修正，有

$$\begin{aligned}E^{(1)}_{\gamma LSJM_J}&=<\{\gamma\},LSJM_J|\hat{H}'|\{\gamma\},LSJM_J>\\&=\frac{eB}{2\mu}<\{\gamma\},LSJM_J|\hat{L}_z+2\hat{S}_z|\{\gamma\},LSJM_J>\\&=\frac{eB}{2\mu}[M_J\hbar+<\{\gamma\},LSJM_J|\hat{S}_z|\{\gamma\},LSJM_J>]\end{aligned}$$

(9.4-31)

式中，$|\{\gamma\},LSJM_J>$ 描述原子的轨道总角动量与总自旋再已耦合的态，上式中总自旋算符 $\hat{S}_z$ 在这样的态下的期望值可以如下计算出。由原子总角动量算符 $\hat{\boldsymbol{J}}=\hat{\boldsymbol{L}}+\hat{\boldsymbol{S}}$ 及总自旋的量子条件 $\hat{\boldsymbol{S}}\times\hat{\boldsymbol{S}}=i\hbar\hat{\boldsymbol{S}}$，注意到轨道总角动量算符 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 与总自旋算符 $\hat{S}$ 对易，有算符关系式成立（请读者作为习题自行验证）：

$$[\hat{\boldsymbol{J}}^2,[\hat{\boldsymbol{J}}^2,\hat{S}_z]]=2\hbar^2[\hat{\boldsymbol{J}}^2\hat{S}_z+\hat{S}_z\hat{\boldsymbol{J}}^2]-4\hbar^2(\hat{\boldsymbol{S}}\cdot\hat{\boldsymbol{J}})\hat{J}_z \quad (9.4\text{-}32)$$

上式左边在态 $|\{\gamma\},LSJM_J>$ 下的期望值显然等于零，故上式右边在这个态下的期望值也等于零，于是得到

$$\begin{aligned}
&<\{\gamma\},LSJM_J|\hat{S}_z|\{\gamma\},LSJM_J> \\
&=\frac{<\{\gamma\},LSJM_J|(\hat{\boldsymbol{S}}\cdot\hat{\boldsymbol{J}})\hat{J}_z|\{\gamma\},LSJM_J>}{J(J+1)\hbar^2} \\
&=\frac{M_J\hbar}{J(J+1)\hbar^2} \\
&\quad\cdot<\{\gamma\},LSJM_J|\frac{1}{2}(\hat{\boldsymbol{J}}^2+\hat{\boldsymbol{S}}^2-\hat{\boldsymbol{L}}^2)|\{\gamma\},LSJM_J> \\
&=\frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}M_J\hbar \quad (9.4\text{-}33)
\end{aligned}$$

代回式(9.4-31)，得

$$E^{(1)}_{\gamma LSJM_J}=\frac{eB}{2\mu}[1+\frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}]M_J\hbar \quad (9.4\text{-}34)$$

记朗德因子

$$g_{LSJ}=1+\frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (9.4\text{-}35)$$

则式(9.4-34)写成

$$E^{(1)}_{\gamma LSJM_J}\simeq g_{LSJ}\mu_B BM_J, \qquad M_J=J,J-1,\cdots,-J \quad (9.4\text{-}36)$$

式中 $\mu_B=\frac{e\hbar}{2m_e}$ 是玻尔磁子。

于是，原子在外磁场中，项的精细结构能量 $E_{\gamma LSJ}$ 式(9.4-20)再分裂，原子的能量为

$$E_{\gamma LSJM_J}=E_{\gamma LSJ}+E^{(1)}_{\gamma LSJM_J} \quad (9.4\text{-}37)$$

它由 $E_{\gamma LSJ}$ 式(9.4-20)和 $E^{(1)}_{\gamma LSJM_J}$ 式(9.4-36)合起来具体表示。它与磁量子数 M_J 也有关。这就产生多电子原子的反常塞曼效应。

由式(9.4-36)，对照式(9.4-29)，可以认为原子具有有效总磁矩

$$\hat{M}_J=-g_{LSJ}\frac{e}{2\mu}\hat{J},\qquad \hat{J}=\hat{L}+\hat{S} \tag{9.4-38}$$

因为$E^{(1)}_{\gamma LSJM_J}$式(9.4-36)就是原子的这个总磁矩与外磁场的耦合作用能量。在§8.2的8.2-4段中所讨论氢原子及类氢离子的反常塞曼效应得到的有关结果是这里所述的特殊情形。

9.4-4 原子光谱

为明确起见，假定原子的态纯系按LS耦合方式构成。原子从能量为$E_{\gamma LSJ}$的诸定态$|\{\gamma\},LSJM_J>$向能量为$E_{\gamma' L'S'J'}$的诸定态$|\{\gamma'\},L'S'J'M'_J>$跃迁，在满足电偶极辐射选择定则

$$\text{组态}\,\gamma\,\text{中},\sum_{i=1}^{N}l_i=\text{偶数(奇数)}\Longleftrightarrow\text{组态}\,\gamma'\,\text{中},\sum_{i=1}^{N}l'_i=\text{奇数(偶数)} \tag{9.4-39}$$

和

$$\Delta J=0,\pm1\qquad(J=0\leftrightarrow J'=0\ \text{除外}),$$
$$\Delta M_J=0,\pm1 \tag{9.4-40}$$

以及

$$\Delta L=0,\pm1\qquad(L=0\leftrightarrow L'=0\ \text{除外}),$$
$$\Delta S=0 \tag{9.4-41}$$

的条件下，产生波数为

$$\tilde{\nu}_{\gamma' L'S'J',\gamma LSJ}=\frac{|E_{\gamma' L'S'J'}-E_{\gamma LSJ}|}{hc} \tag{9.4-42}$$

的一条光谱线。

式(9.4-39)称为拉珀特(O. Laporte)定则，实际上它不论原子态由任何耦合方式构成都是普遍适用的。由式(4.1-18)知，$(-1)^{\sum_{i=1}^{N}l_i}$是原子在一定电子组态下的宇称，式(9.4-39)保证了体系在辐射跃迁的前后宇称守恒。这个条件若不满足，则在由γ和γ'这两个电子组态分别构成的任意原子态之间都不能发生电偶极辐射跃迁。按照这个条件，原子同一组态的不同原子态之间是不允许

电偶极辐射跃迁的。在氢原子及类氢离子、碱金属原子的情形下，式(9.4-39)化为选择定则 $\Delta l=\pm1$。下一章 10.2-3 段中给出了对这个定则的证明。

原子态 $|\{\gamma\},LSJM_J>$ 属自旋 $2S+1$ 重态。同一个 S 值的诸原子态之间在满足电偶极辐射选择定则式(9.4-39)～(9.4-41)条件下跃迁所产生的光谱线集合称为 $2S+1$ 重光谱线系。原子的总自旋角量子数 S 有几个可能取值，就有几个不同多重性的光谱线系。例如氦原子的 $S=0$、1，就有仲氦的单谱线系和正氦的三重谱线系。电偶极辐射选择定则式(9.4-41)中的 $\Delta S=0$ 表明：属于不同自旋多重态的两个原子态之间禁戒电偶极辐射跃迁，没有相应光谱线存在。图 9.4-5 是碳原子的 LS 耦合项能之间部分允许的电偶极辐射跃迁示意图。

需要指出：如果原子态不是严格按 LS 耦合方式构成，上述选择定则式(9.4-41)就不精确成立；在 jj 耦合情形下，选择定则式(9.4-40)亦成立。另外，在一定的条件下，有一些不遵从上述电偶极辐射选择定则的强度很弱的光谱线也会出现，那些光谱线是遵从所谓电四极辐射、磁偶极辐射等选择定则，辐射跃迁的几率很小。如果原子态之间是通过原子相互碰撞而发生跃迁，也不必遵从辐射选择定则。因此，通常的氦气是正氦与仲氦的混合。

§9.5 X 射线

X 射线是伦琴于 1895 年发现的。后来经晶体衍射实验证实，它是波长很短的电磁波，波长范围约为 0.01Å～100Å。本节先说明 X 射线产生的机制，再介绍 X 射线被物质的吸收。

9.5-1 X 射线的发射谱

X 射线可由 X 射线管产生。常用的 X 射线管如图 9.5-1 所示。管泡内被抽空至气压为 10^{-6}～10^{-8}mmHg，阳极与阴极之间加

图 9.4-5　碳原子的 LS 耦合项能之间部分允许的电偶极辐射跃迁示意图

上数万伏甚至数十万伏以上的高电压；电子束由热阴极发射出后经电场加速、打在阳极（又称为靶子，一般由金属材料制成）上，阳极就会发射 X 射线。使用晶体分光计和记录仪，可以测定 X 射线的强度随波长的变化关系，即得到 X 射线的发射谱。

典型的测定结果如图 9.5-2 所示，这是银的 X 射线发射谱图。由图可见，X 射线谱由两部分组成：一部分谱线的波长连续变化，

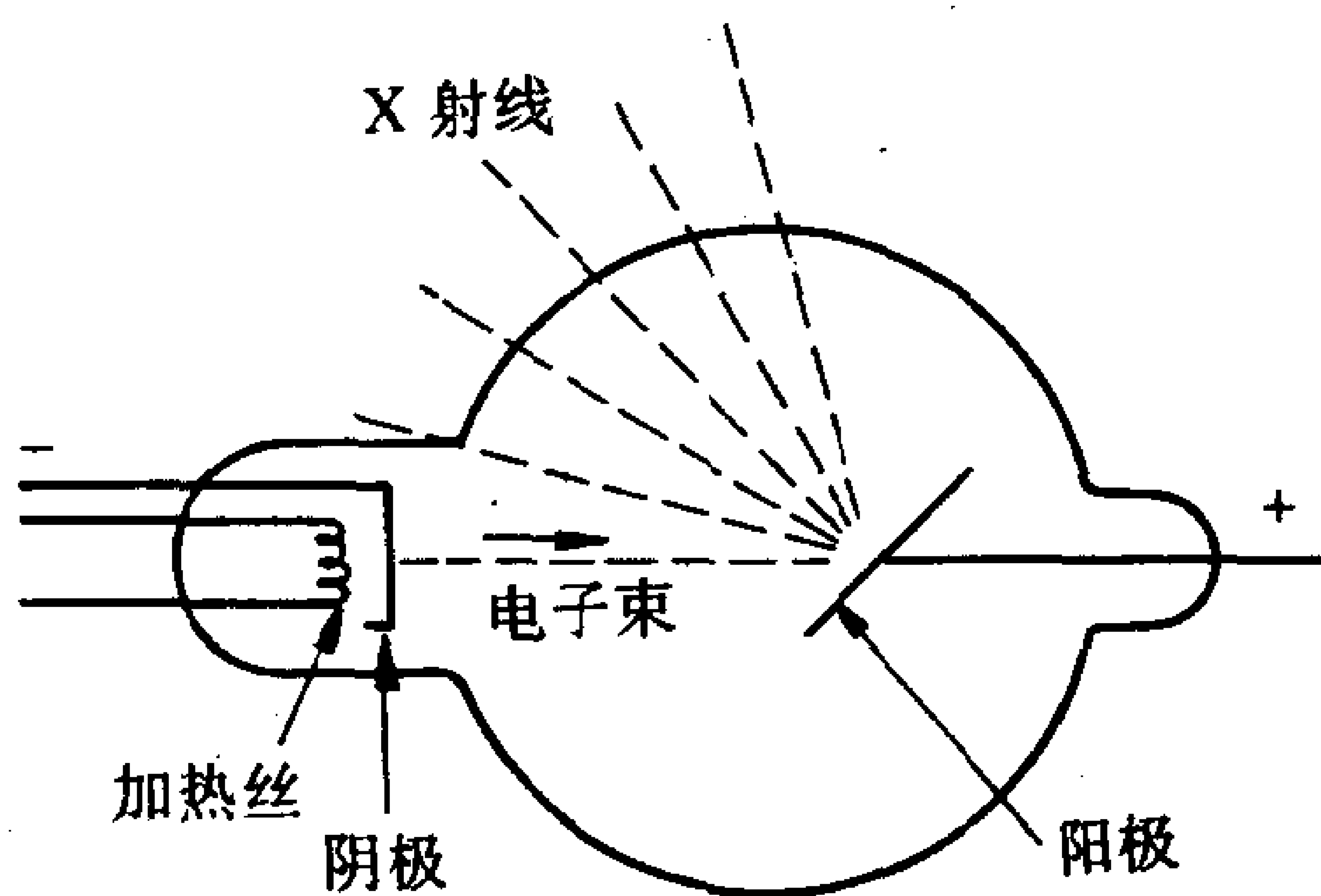


图 9.5-1　X 射线管的示意图

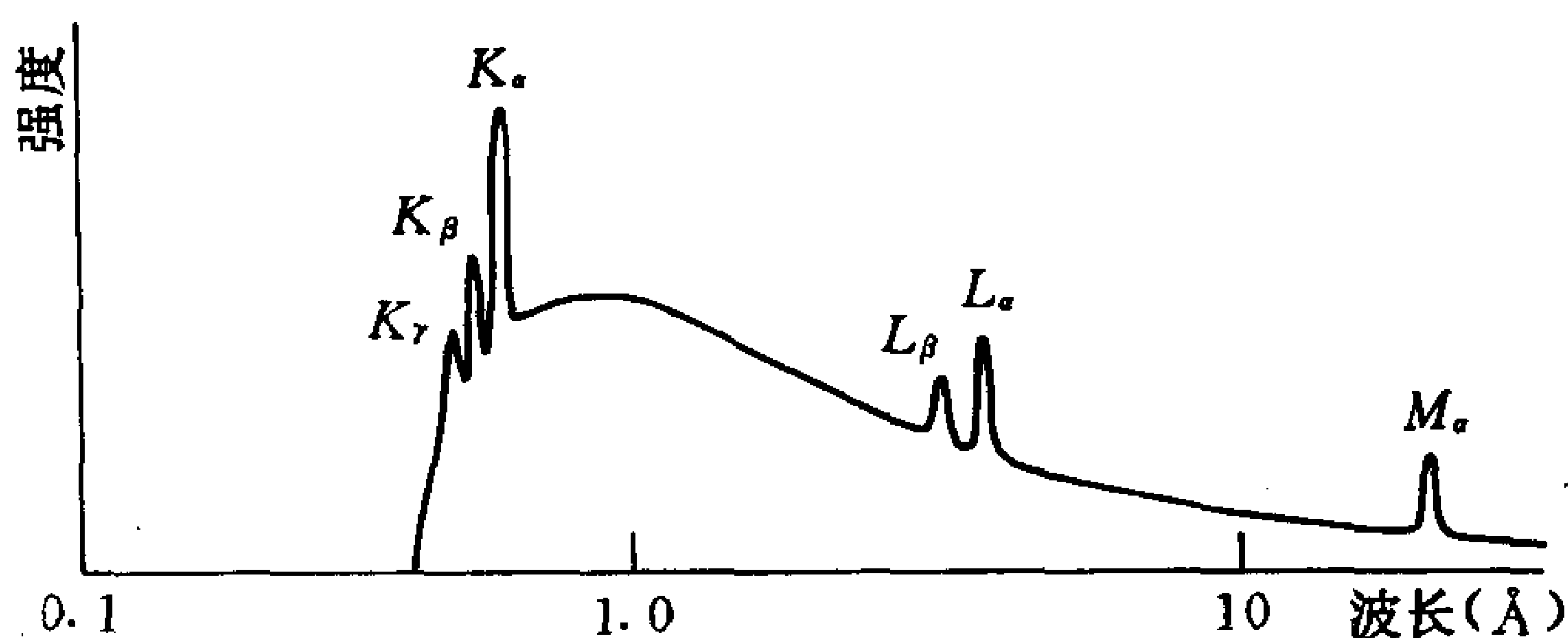


图 9.5-2　银的 X 射线发射谱图(工作电压 30keV)

这称为连续谱;另一部分谱线的波长分立,称为特征谱(也称为标识谱)。特征谱重叠在连续谱上。

1. 连续谱

从阴极射出的电子经外加电场加速后进入阳极材料原子核的静电库仑场中,发生偏转并骤然减速,由此伴随发射的电磁辐射就是连续谱的 X 射线。这种由于带电粒子在运动中受阻而产生的辐射称为韧致辐射。由于电子与阳极材料原子的核相碰撞,速度是连续改变的,因而韧致辐射具有连续谱。它相当于从阴极射出来的电子在阳极材料原子核的静电库仑场作用下,由能量较高的自由态向能量较低的自由态辐射跃迁而发射的 X 射线谱。所以,X 射线

连续谱的形状与阳极材料无关。

由电动力学可知，轫致辐射的强度反比于入射带电粒子质量的平方，故质子等重带电粒子产生的辐射与电子产生的相比就几乎可以忽略。轫致辐射的强度又正比于阳极材料原子核电荷的平方，因而在主要使用X射线连续谱部分的场合(例如医学中和工业上)，所用的X射线管内阳极常采用钨制成，使得能输出高强度的X射线。

X射线连续谱存在一个最短波长$\lambda_{最短}$；其数值只取决于外加加速电压V(与V成反比)，而与阳极材料无关。这个现象应用经典理论不能解释，而需要应用光量子论。一个电子在加速电场中获得的动能为$E_K=eV$，当它到达阳极材料原子核的附近，若全部能量转化成一个X射线量子的能量，则发射的这个X射线量子有最大的能量

$$h\nu_{最大}=eV \tag{9.5-1}$$

即

$$\lambda_{最短}=\frac{hc}{eV}=\frac{12.4}{V(\text{仟伏})}\,\text{Å} \tag{9.5-2}$$

$\lambda_{最短}$称为量子极限，它的存在是光量子论正确性的又一证据。事实上，电子轫致辐射可以看作是光电效应的逆过程。利用式(9.5-2)，测出加速电压V和最短波长$\lambda_{最短}$的值，就可以精确测定普朗克常数h。杜安(W. Duane)和亨特(P. Hunt)于1915年第一次由这一途径实验测定了h值，所得结果与利用光电效应实验测定的h值十分接近。

2. 特征谱

它是叠加在连续谱上的分立谱，只有当外加加速电压超过某个临界值才出现。但谱线波长的位置与外加加速电压无关。对于由各个不同元素制成的阳极，X射线的特征谱有相似的结构，但谱线波长的位置各不相同。X射线的特征谱之所以具有上述特点，是因为它系由阳极材料元素原子的内壳层电子在原子核的静电库仑

场中由一个能量较高的束缚定态向另一能量较低的束缚定态辐射

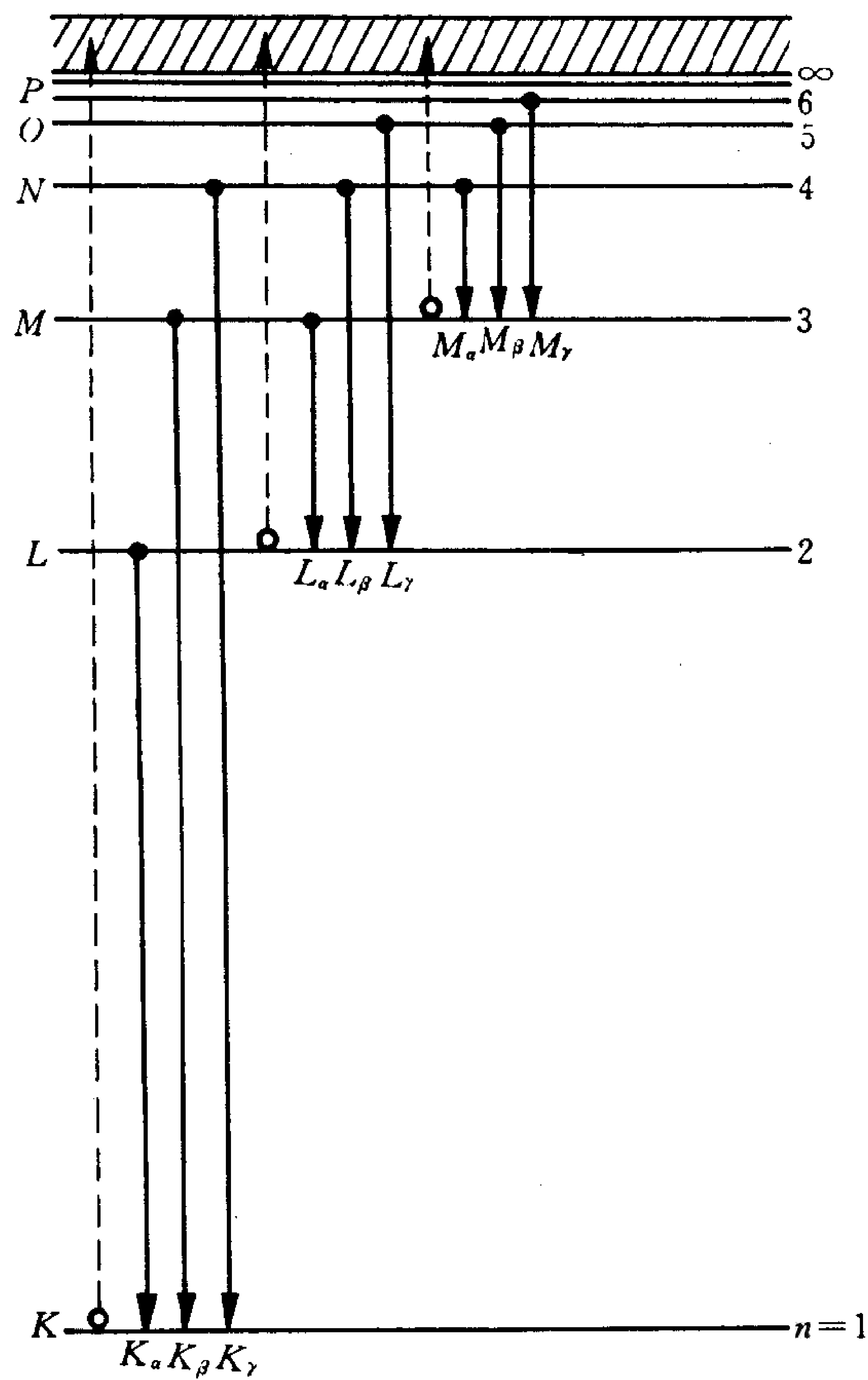


图 9.5-3　产生 X 射线特征谱的原子能级之间辐射跃迁示意图

跃迁而产生的。如图 9.5-3 所示。当原子内壳层中出现有空位，则较外壳层中的电子就可能跃迁到这个未被占据态而伴随发射特征 X 射线量子。凡跃迁末态在 $n=1$ 壳层(K 壳层)所发射的 X 射线组成 K 线系，以跃迁初态的不同分为 K_α、K_β、K_γ、… 谱线；凡跃迁

末态在 $n=2$ 壳层(L 壳层)所发射的 X 射线组成 L 线系，以跃迁初态的不同分为 L_{α}、L_{β}、L_{γ}、…谱线；类似地，还有 M、N、O、P、…线系。由于不同元素的原子具有相似的内壳层结构，只是各壳层的能量值不同，因此它们的 X 射线特征谱有相似的结构，而仅是谱线波长的位置各不相同。另外，由于原子各内壳层之间能量差比较大，故谱线波长很短。

在多电子原子内，各个壳层中的单电子受到核的静电库仑作用，所感受到的有效核电荷数为 $Z_n^*=Z-\sigma_n$。其中 σ_n 称为电子屏蔽数，主要与这个单电子所在壳层以及更内壳层的电子有关。于是，由 § 9.3 的 9.3-4 段中式(9.3-7)，光谱项可写为

$$T_n=R\frac{(Z-\sigma_n)^2}{n^2},\qquad n=1,2,3,\cdots \tag{9.5-3}$$

式中 R 是里德伯常数。由此可以写出 X 射线特征谱各线系中每一谱线波数 $\tilde{\nu}$ 的表示式。例如，K 线系中 K_{α} 谱线的波数为

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_{K_\alpha}&=T_1-T_2=R(Z-\sigma_{K_\alpha})^2\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{2^2}\right)\\&=\frac{3}{4}R(Z-\sigma_{K_\alpha})^2=0.823\times10^5(Z-\sigma_{K_\alpha})^2\mathrm{cm}^{-1}\end{aligned} \tag{9.5-4}$$

又如，L 线系中 L_{α} 谱线的波数为

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_{L_\alpha}&=T_2-T_3=R(Z-\sigma_{L_\alpha})^2\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{3^2}\right)\\&=\frac{5}{36}R(Z-\sigma_{L_\alpha})^2=0.152\times10^5(Z-\sigma_{L_\alpha})^2\mathrm{cm}^{-1}\end{aligned} \tag{9.5-5}$$

一般地，对于某一线系的一条给定谱线来说，有

$$\sqrt{\tilde{\nu}/R}\propto Z-\sigma \tag{9.5-6}$$

即各种不同元素的 X 射线特征谱中相应一条谱线的波数平方根 $\sqrt{\tilde{\nu}}$ 与元素的原子序数 Z 成线性关系。这个规律称为莫塞莱（H. G. J. Moseley）定律，是莫塞莱在实验测定了一系列元素的 X 射线

特征谱（K 线系）后首先于 1913 年提出的。式(9.5-6)称为莫塞莱公式；式(9.5-6)的图示称为莫塞莱图。K_α 线的莫塞莱图如图 9.5-4 所示。从图中直线与横轴的截距可以定出式(9.5-4)中的 $\sigma_{K_\alpha}\simeq 1$。这是意料之中的，因为原子的 K 壳层出现一个空位后，还剩

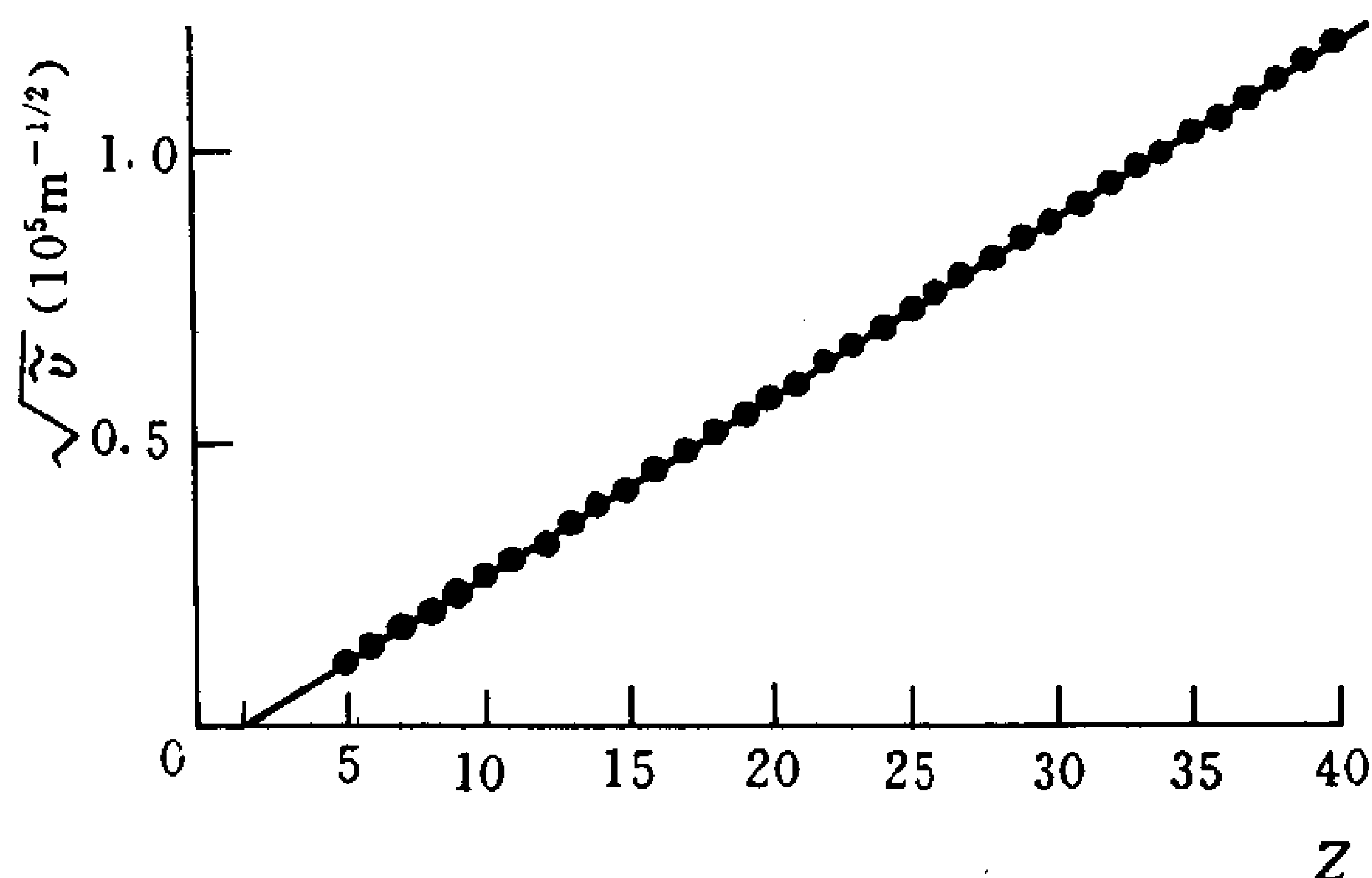


图 9.5-4　K_α 线的莫塞莱图

有一个 1s 电子，它对 L 壳层电子的屏蔽数约等于 1。同样，从 L_α 线的莫塞莱图上（这里没有画出），由直线在横轴上的截距可以定出电子屏蔽数 $\sigma_{L_\alpha}\simeq 7.4$。莫塞莱定律表明，原子内壳层之间电子辐射跃迁所产生谱线的波数主要取决于原子核电荷数，而受外壳层价电子的影响很小。于是，只须根据某种元素的 X 射线特征谱相应谱线的波数 $\tilde{\nu}$ 在莫塞莱图中的位置，就可以定出这种元素的原子序数 Z，即识别这种元素。故 X 射线特征谱可以用来作为阳极材料元素的标识，又称为标识谱。应用莫塞莱公式式(9.5-6)，测定特征谱线的波数 $\tilde{\nu}$ 以求得原子序数 Z，这是实验精确测定元素原子序数的一种方法，一些元素的原子序数就是由这种方法确定的。

原子的内壳层中存在空位是产生 X 射线特征谱线的先决条件。产生空位可以有各种方法，用高能电子束、质子束、离子束轰击，以及用 X 射线照射原子，都可能将原子内壳层中的电子击至最外壳层或电离。图 9.5-1 所示的 X 射线管就是利用由热阴极发

射并经数万伏高电压加速而得到的高能电子束轰击阳极材料的原子，致使在阳极材料原子的内壳层中产生空位的。只有当入射电子的能量足够大，才有可能击出阳极材料原子内壳层的电子而产生空位，所以只有当外加加速电压超过某个临界值时，阳极发射的X射线才有特征谱出现。

最后，应该指出：多电子原子支壳层中的单电子能级系由 n 和 l 两个量子数表征，再计及电子的自旋-轨道耦合，则每一壳层中的单电子能级 ε_n 有精细结构，记为 ε_{nlj}。例如，K 壳层中的单电子能级 ε_1 只有一个子能级 $\varepsilon_{101/2}$（记为 K 能级），而 L 壳层中的单电子能级 ε_2 实际上由三个子能级组成：$\varepsilon_{201/2}$、$\varepsilon_{211/2}$和 $\varepsilon_{213/2}$（依次记为 $L_{\rm I}$、$L_{\rm II}$ 和 $L_{\rm III}$ 能级），M 壳层中的单电子能级 ε_3 由五个子能级组成：$\varepsilon_{301/2}$、$\varepsilon_{311/2}$、$\varepsilon_{313/2}$、$\varepsilon_{323/2}$和 $\varepsilon_{325/2}$（依次记为 $M_{\rm I}$、$M_{\rm II}$、$M_{\rm III}$、$M_{\rm IV}$ 和 $M_{\rm V}$ 能级），等等。因而，X 射线特征谱有精细结构。在电偶极辐射跃迁选择定则

$$\Delta l = \pm 1, \qquad \Delta j = 0、\pm 1 \tag{9.5-7}$$

的限制下，K_α 线包含两条分线：$K_{\alpha 1}$ 线（$L_{\rm III} \to K$）和 $K_{\alpha 2}$ 线（$L_{\rm II} \to K$），L_α 线包含 7 条分线，等等。这里不多赘述。

9.5-2　X 光电子能谱与俄歇电子能谱

为了确定多电子原子内壳层电子的结合能，除了借助于上述X 射线特征谱分析（称为 X 荧光分析）之外[历史上，正是由 X 射线特征谱分析导致考塞尔（W. Kossel）于 1914 年提出原子的电子壳层结构理论]，还发展了一些新的方法。其中，包括 X 光电子能谱分析和俄歇（P. Auger）电子能谱分析。

X 光电子能谱分析是光电效应的一种应用。利用 X 射线的一条特征谱线[例如镁 K_α 线（X 射线量子能量 1254eV）、铝 K_α 线（1487eV）、铜 K_α 线（8048eV）或钛 K_α 线（4511eV）等]照射样品，将电子从被照射的原子（分子或固体）中击出。这个 X 光电子的动能等于入射 X 射线量子的能量与原子中电子的结合能之差。使用

电子能量分析器测出这个X光电子的动能，就能直接确定样品原子内壳层电子的结合能以及相关的化学位移（由于化学环境的变化引起电子结合能的位移）。

俄歇电子能谱分析基于所谓俄歇效应（亦称为内光电效应，是俄歇于1925年首先发现的）。原子的内壳层中产生一个空位后原子系处于激发态，原子释放能量回到基态的一种可能途径是通过辐射跃迁而发射X射线；但是，还有另一种可能途径，即通过无辐射跃迁而使较外壳层的另一电子电离成自由电子，这个过程称为俄歇电子发射或自电离。例如，若原子K壳层中有了一个空位，当L壳层的一个电子跃迁到K壳层填充这个空位，可能伴随发射一个K_α线光量子；但是，也可能不发射X光量子，而是将能量传递给另一个电子（设为L壳层中的另一个电子），使这个电子脱离原子，这称为KLL俄歇跃迁。如图9.5-5所示意。俄歇电子的动能为

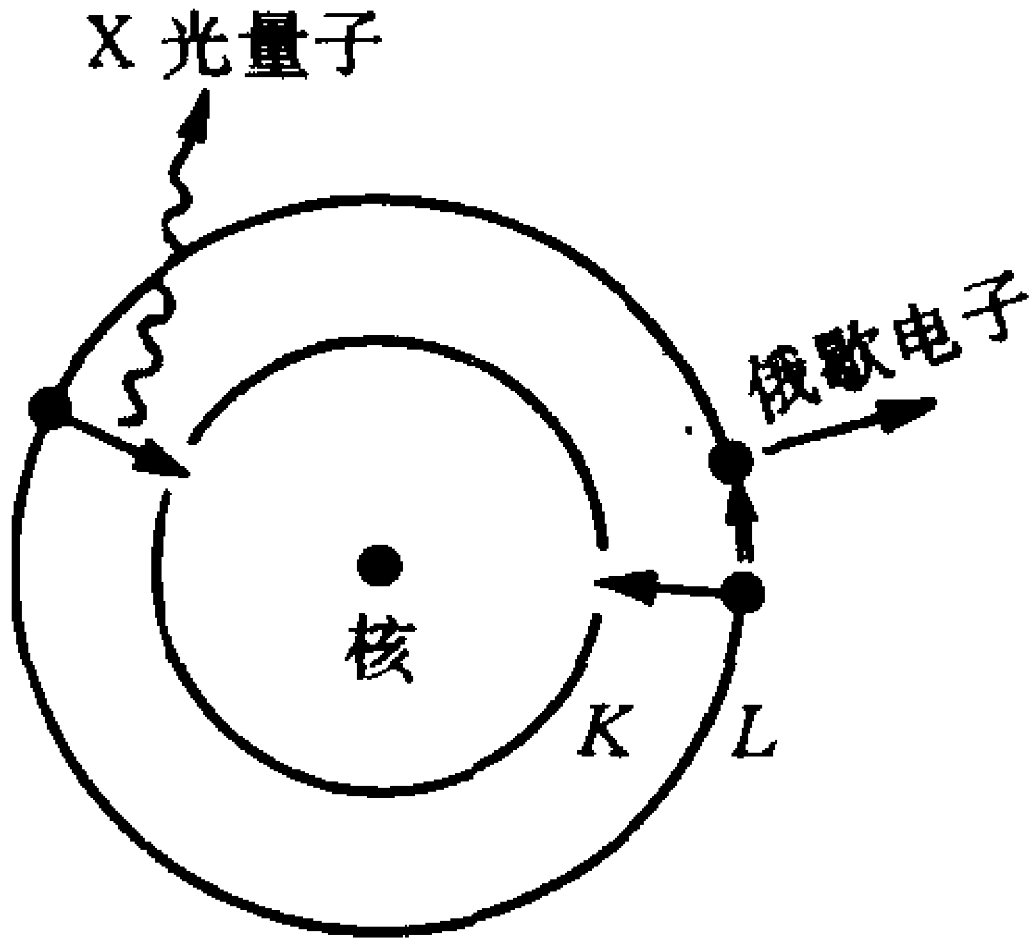


图9.5-5 X光量子发射与俄歇电子发射

$$E_{动}=h\nu_{K_\alpha}-E_L=E_K-E_L-E_L \qquad (9.5\text{-}8)$$

式中E_K和E_L分别是原子K和L壳层中电子的结合能。可以看出，俄歇电子的动能完全取决于样品原子的自身性质，具有很强的“指纹”性。因此，测定俄歇电子的动能可以用于样品的元素分析和化学状态分析。

如果样品是固体，则俄歇电子的动能$E_{动}$式(9.5-8)右边还须减去电子逸出固体表面所需的脱出功。由于俄歇电子在固体中的平均自由程很小，逸出深度约为4～20Å，只有固体表面原子发射的俄歇电子才能逸出固体，故俄歇电子能谱主要用于分析表面性

质。X 光电子能谱分析和俄歇电子能谱分析都是高灵敏度超微量的表面分析技术，可以说是现代表面分析中两种最重要的技术。重要的表面分析技术还有二次离子质谱和离子散射能谱分析等。

9.5-3　X 射线的吸收谱

将一单色 X 射线束入射一种物质，通过物质时 X 射线的强度会逐渐减弱。设入射前的强度为 I_0，通过厚度为 x 的物质后强度为 I，有

$$I=I_0e^{-\mu x} \tag{9.5-9}$$

式中 μ 称为衰减常数。X 射线通过物质后强度减弱源于两种过程，一是被物质吸收（主要由光电效应吸收），另一是被散射（主要由康普顿散射和瑞利散射）——它只改变了 X 射线的方向，因而使原方向上的强度减弱。衰减系数 μ 体现了这两种过程的联合效果，它可以写为真实吸收系数 τ 与散射系数 σ 之和

$$\mu=\tau+\sigma \tag{9.5-10}$$

再引入质量衰减系数 $\frac{\mu}{\rho}$ 和质量吸收系数 $\frac{\tau}{\rho}$，它们用起来更方便也更有意义，其中 ρ 是吸收物质的密度。

实验证实，质量吸收系数 $\frac{\tau}{\rho}$ 与入射 X 射线的波长有如下关系

$$\frac{\tau}{\rho}=C\frac{Z^4}{A}\lambda^3 \tag{9.5-11}$$

式中 Z 和 A 分别是吸收物质原子的原子序数和原子量，C 在入射 X 射线一定波长的范围内是一个常量。由此可知，波长较短的 X 射线穿透本领较高。图 9.5-6 示出银的质量吸收系数随入射 X 射线波长的变化曲线。

图中曲线示出，当 X 射线波长逐渐减小到某一些数值，吸收系数突然增加。这些吸收突然增加处称为吸收限。图中绘出了 K 吸收限和 L 吸收限，应还有 M 等吸收限；L 吸收限包含 L_{I}、L_{II} 和 L_{III} 三个吸收限，M 吸收限应包含 M_{I}、M_{II}、M_{III}、M_{IV} 和 M_{V} 五个吸

收限，等。不同吸收物质的 X 射线吸收限波长不同。对于吸收限的产生可以作如下解释。由于 X 射线的吸收主要是吸收物质原子发生光电离的过程，式(9.5-11)实际上反映出 X 射线量子被吸收物质原子光电离吸收的几率分布，故当 X 射线量子的能量正好等于原子内某个壳层中电子的结合能，就会发生共振吸收而出现吸收限。原子内各个不同壳层中的电子有不同的结合能。与 K 壳层中电子电离相对应的就是 K 吸收限，与 L 壳层中三个不同子能级 L_{I}、L_{II} 和 L_{III} 上电子电离对应的分别是 L_{I}、L_{II} 和 L_{III} 三个吸收限，等等。各个吸收限分别对应于吸收物质原子各个壳层(及其子能级)中一个电子光电离所需要吸收的能量。不同吸收物质原子内相应壳层中电子的结合能不同，表现为相应吸收限的波长不同。于是，原子一个壳层中电子的结合能 ϵ 与相应吸收限波长 λ 有如下关系式

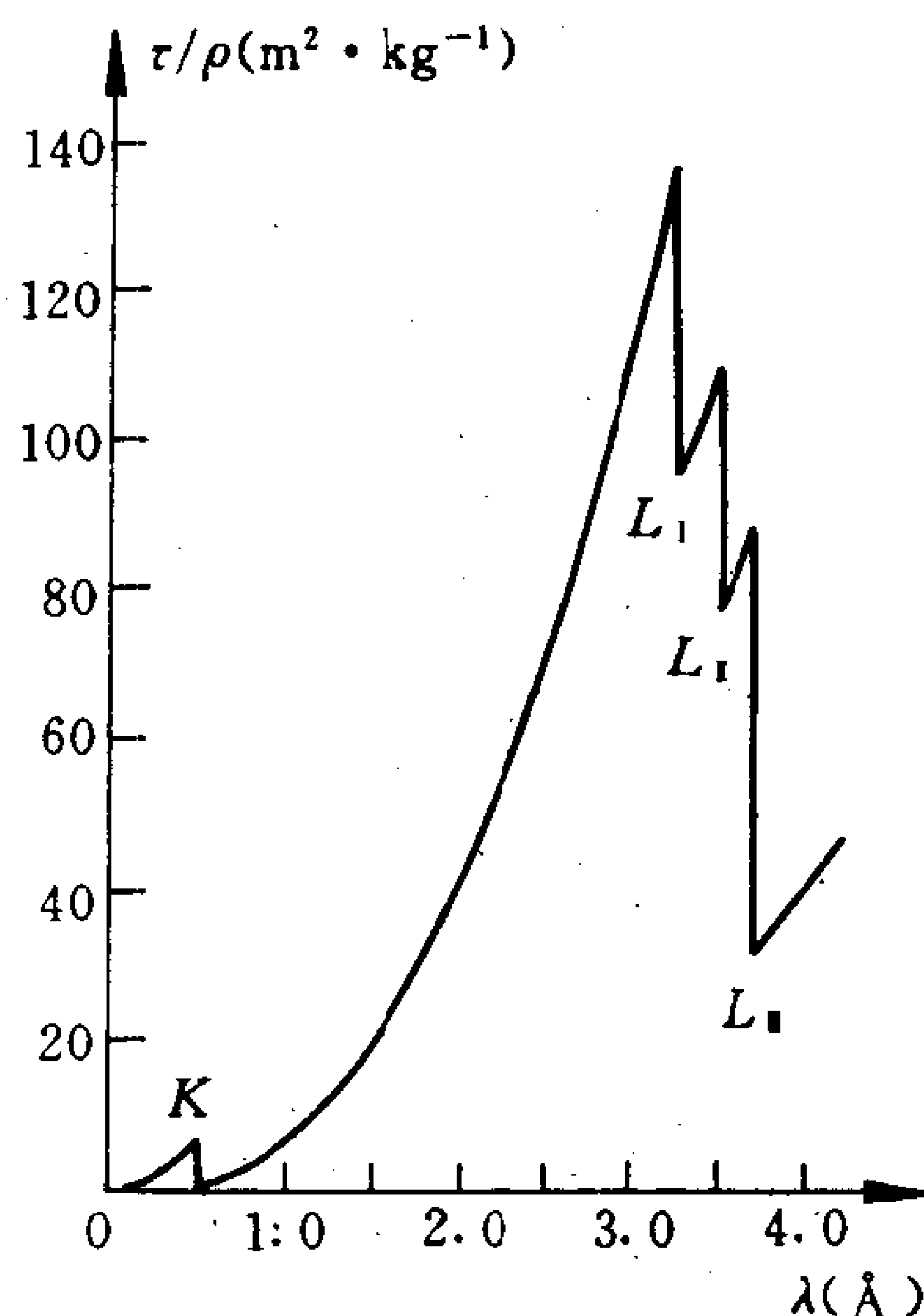


图 9.5-6　银的质量吸收系数随入射 X 射线波长的变化曲线

$$\epsilon=\frac{hc}{\lambda}=\frac{1.24\times10^{4}}{\lambda}\text{电子伏特} \qquad (9.5\text{-}12)$$

式中 λ 以 Å 为单位。这样，测出吸收物质原子某个壳层的吸收限波长，就可以算得这种物质原子该壳层中电子的结合能。例如，银原子 K 吸收限波长 $\lambda_K=0.4859$ Å，故其 K 壳层电子结合能 $\epsilon_K\simeq 25.6KeV$。另外，还可以得出 X 射线发射谱线波长(波数)与吸收限波长(波数)之间的关系。例如，$K_{\alpha2}$ 线是原子内的一个电子由 L_{II}

能级向K能级辐射跃迁产生的，故$K_{\alpha 2}$线的波数应是K与L_{I}吸收限波数之差。银原子的K和L_{I}吸收限的波数分别是$2.0580cm^{-1}$和$0.2842cm^{-1}$，而其$K_{\alpha 2}$线的波数正是以上两者之差$1.7738cm^{-1}$。吸收限的存在，又一次证实了原子的电子壳层结构的实在性，并且为研究原子内层结构提供出一条具体途径。

习　题

9-1　记单粒子归-化波函数为$\phi_{\lambda_i}(q)$，其中$q=(\boldsymbol{r},s_z)$。求三个全同玻色子的体系可能的归一化波函数。

答：(1)　若$\lambda_1=\lambda_2=\lambda_3=\lambda$，则

$$\Psi_S=\phi_\lambda(q_1)\phi_\lambda(q_2)\phi_\lambda(q_3)$$

(2)　若$\lambda_1\neq\lambda_2=\lambda_3$，则

$$\Psi_S=\frac{1}{\sqrt{3}}[\phi_{\lambda_1}(q_1)\phi_{\lambda_2}(q_2)\phi_{\lambda_2}(q_3)+\phi_{\lambda_2}(q_1)\phi_{\lambda_1}(q_2)\phi_{\lambda_2}(q_3)+\phi_{\lambda_2}(q_1)\phi_{\lambda_2}(q_2)\phi_{\lambda_1}(q_3)]$$

(3)　若$\lambda_1\neq\lambda_2\neq\lambda_3\neq\lambda_1$，则

$$\Psi_S=\frac{1}{\sqrt{6}}[\phi_{\lambda_1}(q_1)\phi_{\lambda_2}(q_2)\phi_{\lambda_3}(q_3)+\phi_{\lambda_1}(q_1)\phi_{\lambda_3}(q_2)\phi_{\lambda_2}(q_3)+\phi_{\lambda_2}(q_1)\phi_{\lambda_1}(q_2)\phi_{\lambda_3}(q_3)+\phi_{\lambda_2}(q_1)\phi_{\lambda_3}(q_2)\phi_{\lambda_1}(q_3)+\phi_{\lambda_3}(q_1)\phi_{\lambda_2}(q_2)\phi_{\lambda_1}(q_3)+\phi_{\lambda_3}(q_1)\phi_{\lambda_1}(q_2)\phi_{\lambda_2}(q_3)]$$

9-2　三个自旋$s=1$的全同玻色子处于相同的空间运动状态，归一化波函数记为$\psi(\boldsymbol{r})$。求体系可能状态的归一化波函数，可能的波函数有多少数目？

答：记$s=1,m_s=1$、0、-1的粒子自旋态分别为χ_1、χ_0、χ_{-1}。

(1)　若$m_{s1}=m_{s2}=m_{s3}=1$，则

$$\Psi_{111}=\psi(\boldsymbol{r}_1)\psi(\boldsymbol{r}_2)\psi(\boldsymbol{r}_3)\chi_1(1)\chi_1(2)\chi_1(3)$$

(2)　若$m_{s1}=m_{s2}=1,m_{s3}=0$，则

$$\Psi_{110}=\psi(\boldsymbol{r}_1)\psi(\boldsymbol{r}_2)\psi(\boldsymbol{r}_3)\frac{1}{\sqrt{3}}[\chi_1(1)\chi_1(2)\chi_0(3)+\chi_1(1)\chi_0(2)\chi_1(3)+\chi_0(1)\chi_1(2)\chi_1(3)]$$

(3)　其余有$\Psi_{11-1},\Psi_{100},\Psi_{10-1}\Psi_{1-1-1},\Psi_{000},\Psi_{00-1},\Psi_{0-1-1},\Psi_{-1-1-1}$。体系总共有10个可能状态，其中7个状态对应于总自旋$S=3$，3个状态对应于

$S=1$

9-3 讨论：

（1） 两个自旋 $s=0$ 的全同玻色子，它们分别处于归一化波函数 $\psi_1(\boldsymbol{r})$ 和 $\psi_2(\boldsymbol{r})$ 的态中，两个态有确定的并且是相反的宇称；

（2） 两个自旋态相同的全同费密子。

求两个粒子都处于半空间 $z\geqslant 0$ 的几率。

答：(1) $w=\frac{1}{4}(1+4|\Delta|^2)$, $\Delta=\int\limits_{z\geqslant 0}\psi_1^*(\boldsymbol{r})\psi_2(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\tau$

(2) $w=\frac{1}{4}(1-4|\Delta|^2)$，表明两个粒子相互排斥。

9-4 对于两个自旋为 s 的全同玻色子系或费密子系，问哪些项 ^{2S+1}L 是可能存在的？

答：(1) 玻色子系：若 $L=0,2,4,\cdots$，则只可能 $S=2s,2s-2,\cdots,0$；若 $L=1,3,5,\cdots$，则只可能 $S=2s-1,2s-3,\cdots,1$

(2) 费密子系：若 $L=0,2,4,\cdots$，则只可能 $S=2s-1,2s-3,\cdots,0$；若 $L=1,3,5,\cdots$，则只可能 $S=2s,2s-2,\cdots,1$

9-5 （1） 两个自旋 $s=0$ 的全同玻色子；

（2） 两个自旋 $s=\frac{1}{2}$、自旋平行的全同费密子，

置于边长为 $a>b>c$ 的长方体盒子中，两个粒子之间的相互作用势能 $V=A\delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)$。求体系基态能。

答：(1) $E=\frac{\pi^2\hbar^2}{m}(\frac{1}{a^2}+\frac{1}{b^2}+\frac{1}{c^2})+\frac{27A}{8abc}$

(2) $E=\frac{\pi^2\hbar^2}{m}(\frac{5}{2a^2}+\frac{1}{b^2}+\frac{1}{c^2})+0$

9-6 费密自由电子气体中，电子空间运动波函数由箱归一化的平面波表示。

（1） 求两个自旋平行的电子之间的静电库仑作用交换能；

（2） 设电子气体处于基态，费密动量为 p_0，求单位体积内的电子之间总交换能。

提示：（1） 引入电子的交换几率密度

$\rho_{jl}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{V}}\exp[\frac{i}{\hbar}(\boldsymbol{p}_j-\boldsymbol{p}_l)\cdot\boldsymbol{r}]$，以及 $V_{jl}(\boldsymbol{r}_1)=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int\rho_{jl}(\boldsymbol{r}_2)\mathrm{d}\tau_2/r_{12}$，

应用泊松方程可解得

$$V_{jl}(r_1)=\frac{4\pi e^2\hbar^2}{4\pi\varepsilon_0|p_j-p_l|^2}\rho_{jl}(r_1);$$

(2) $\int_0^{p_0}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\frac{p_l^2\mathrm{d}p_l\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi}{p_j^2+p_l^2-2p_jp_l\cos\theta}=2\pi(p_0+\frac{p_0^2-p_j^2}{2p_j}\ln|\frac{p_0+p_j}{p_0-p_j}|)$,

$\int_0^{p_0}(p_0+\frac{p_0^2-p_j^2}{2p_j}\ln|\frac{p_0+p_j}{p_0-p_j}|)p_j^2\mathrm{d}p_j=\frac{p_0^4}{2}$

答:(1) $E_{ex}^{jl}=-<jl|\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0r_{12}}|lj>=-\frac{4\pi e^2\hbar^2}{V\cdot4\pi\varepsilon_0|p_j-p_l|^2}$,式中 p_j 和 p_l 分别是第 j 和第 l 个电子的动量,$\frac{1}{\sqrt{V}}$是箱归一化常数。

(2) $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}V}E_{ex}=-\frac{4\pi e^2}{4\pi\varepsilon_0}(\frac{p_0}{h})^4=-\frac{3}{4}(\frac{3}{\pi})^{1/3}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}n^{4/3}$,

式中电子气体密度 $n=\frac{8\pi}{3}(\frac{p_0}{h})^3$

9-7 氦原子吸收紫外光而从基态跃迁至双激发态 2s4p,假定 2s 电子在核的未屏蔽的库仑势场$-\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0r}$中运动而 4p 电子是在核的受屏蔽的库仑势场$-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0r}$中。

(1) 求氦原子 2s4p 双激发态的能量;

(2) 求紫外光的波长;

(3) 设氦原子发生自电离过程:发射一个电子,而氦离子 He^+ 处于基态,求自由电子的速度。

答:(1) $E_{2s4p}=-14.5\mathrm{eV}$

(2) $\lambda=192$ Å

(3) $v=3.75\times10^6$ 米/秒

9-8 氦原子处于基态,求

(1) 逆磁磁化率;

(2) 在外磁场 $\boldsymbol{B}$ 中,原子中心处感生磁场强度的大小。

答:氦原子在基态下,$L=0,S=0,J=0$。

(1) 对照 § 8.2 中的式(8.2-34)、(8.2-35),知

$$磁化率\ \zeta_{逆磁}=-\mu_0\frac{e^2}{6\mu}\overline{(r_1^2+r_2^2)}=-\mu_0\frac{e^2a_\mu^2}{6\mu}\frac{6}{Z^{*2}};$$

若取 $Z^*=Z=2$,则 $\zeta_{逆磁}=-0.25\mu_0\frac{e^2a_\mu^2}{\mu}$,

若取 $Z^*=\frac{27}{16}$,则 $\zeta_{逆磁}=-0.351\mu_0\frac{e^2a_\mu^2}{\mu}$,精确计算值 $\zeta_{逆磁}=-0.398\mu_0\frac{e^2a_\mu^2}{\mu}$

(2) 对照§8.2中的$j_{逆磁电流密度}$式(8.2-36),取$A=\frac{1}{2}B\times r$,

得$B_{感生}(0)\simeq 0.6\times 10^{-4}B$

9-9 按L-S耦合方式,求以下电子组态的可能项${}^{2S+1}L$及其精细结构子项${}^{2S+1}L_J$:

(1) nsn'p; (2) nsn'd;

(3) $npn'pn''$p; (4) np^3。

答:(1) ${}^1P_1$,${}^3P_{0,1,2}$

(2) ${}^1D_2$,${}^3D_{1,2,3}$

(3) ${}^2S_{1/2}$,${}^2P_{1/2,3/2}$,${}^2D_{3/2,5/2}$,${}^2F_{5/2,7/2}$,${}^4S_{3/2}$,${}^4P_{1/2,3/2,5/2}$,${}^4D_{1/2,3/2,5/2,7/2}$,${}^4F_{3/2,5/2,7/2,9/2}$

(4) ${}^2P_{1/2,3/2}$,${}^2D_{3/2,5/2}$,${}^4S_{3/2}$

9-10 应用洪特定则,确定下列元素原子的基项:

O$1s^22s^22p^4$,

Cl$1s^22s^22p^63s^23p^5$,

Fe$1s^22s^22p^63s^23p^63d^64s^2$,

Co$1s^22s^22p^63s^23p^63d^74s^2$,

As$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^3$,

La$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^65d6s^2$。

答:O:${}^3P_2$;Cl:${}^2P_{3/2}$;Fe:${}^5D_4$;Co:${}^4F_{9/2}$;As:${}^4S_{3/2}$;La:${}^2D_{3/2}$

9-11 按j-j耦合方式,求以下电子组态的可能项$(j_1j_2)_J$:

(1) $np$$n$d;

(2) $(nl\ \frac{3}{2})^2$。

答:(1) $(\frac{1}{2}\ \frac{3}{2})_{1,2}$,$(\frac{1}{2}\ \frac{5}{2})_{2,3}$,$(\frac{3}{2}\ \frac{3}{2})_{0,1,2,3}$,$(\frac{3}{2}\ \frac{5}{2})_{1,2,3,4}$

(2) $(\frac{3}{2}\ \frac{3}{2})_{0,2}$

9-12 锌原子最外层有两个电子,基组态为$4s^2$。当其中一个电子被激发到5s或4p态后,问向低能级的电偶极辐射跃迁有哪几种?

答:$5\,{}^3S_1\rightarrow 4\,{}^3P_{0,1,2}$, $5\,{}^1S_0\rightarrow 4\,{}^1P_1$; $4\,{}^1P_1\rightarrow 4\,{}^1S_0$

9-13 碳原子某激发态项由三个精细结构子项组成,其项能相对于基态项的间距(用波数表示)为60333cm^{-1}、60353cm^{-1}和60393cm^{-1}。

(1) 应用朗德间隔定则,确定这三个子项的L、S和J的值;

(2) 碳原子基态项 $1s^2 2s^2 2p^2\ {}^3P$ 有三个精细结构子项 ${}^3P_{0,1,2}$，${}^3P_1$ 和 ${}^3P_2$ 的项能分别高出 ${}^3P_0$ 的项能 $16cm^{-1}$ 和 $43cm^{-1}$。求由上述激发态项向基态项电偶极跃迁所发射光谱线的精细结构：写出相应分线的波长。

答：(1) ${}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2$

(2) 1657.0Å、1657.4Å、1658.1Å、1657.9Å、1656.3Å、1656.9Å

9-14 碱金属原子置于弱磁场中，问：

(1) ${}^2P_{3/2} \to {}^2S_{1/2}$

(2) ${}^2P_{1/2} \to {}^2S_{1/2}$

电偶极跃迁所发射的光谱分线有怎样的反常塞曼分裂？

答：$\omega = \omega_0 + \Delta\omega$，$\Delta\omega = \frac{\mu_0 B}{\hbar}(g_{J'}M_{J'} - g_J M_J)$。

(1) ${}^2P_{3/2} \to {}^2S_{1/2}$：

$g_{J'}M_{J'} - g_J M_J = -\frac{5}{3}(\sigma^+)、-1(\sigma^+)、-\frac{1}{3}(\pi)、\frac{1}{3}(\pi)、1(\sigma^-)、\frac{5}{3}(\sigma^-)$

(2) ${}^2P_{1/2} \to {}^2S_{1/2}$：

$g_{J'}M_{J'} - g_J M_J = -\frac{4}{3}(\sigma^+)、-\frac{2}{3}(\pi)、\frac{2}{3}(\pi)、\frac{4}{3}(\sigma^-)$

9-15 测得某元素的 X 射线 K_α 线的波长为 0.685Å，试应用莫塞莱定律求出该元素的原子序数。

答：$Z=43$

9-16 铀的 X 射线 K 吸收限为 0.107Å，K_α 线为 0.126Å，求 L 吸收限的波长。

答：0.709Å

9-17 钨的 X 射线 K 吸收限的波长是 0.178Å，求 K 壳层电子的能量 E_K。若将钨原子内的电子逐个电离，只剩下一个电子与原子核构成类氢离子，求其基态能量 E_1。说明 E_K 与 E_1 为什么不相同。

答：钨的 $Z=74$，$E_K = -6.958\times10^4 eV$，$E_1 = -7.451\times10^4 eV$

9-18 已知铜和锌的 X 射线 K_α 线的波长分别为 1.539Å 和 1.434Å；镍的 K 吸收限为 1.489Å，它对铜和锌的 K_α 线的质量吸收系数分别为 48 厘米²/克和 325 厘米²/克。问：为了使铜的 K_α 线与锌的 K_α 线的相对强度之比提高 10 倍，需要多厚的镍吸收片？

答：8.31 毫克/厘米²

第十章　量子跃迁——原子的光吸收与发射

一个体系受到外界的作用，可能发生从一个分立的定态向另外定态的跃迁。跃迁可能性的大小用跃迁几率这个物理量来表述。

原子与外界光波相互作用，会激发原子在其能级之间跃迁并且伴随吸收或发射光子。谱线的频率由跃迁初末两能级之差决定，而谱线的强度与相应的跃迁几率成正比。如果跃迁几率等于零，则这条谱线不能产生。原子两能级之间允许跃迁并产生谱线的限制条件称为辐射跃迁的选择定则。

本章共有两节。第一节给出量子跃迁的概念，并且介绍含时间微扰论以导出跃迁几率的近似表示式。第二节应用量子跃迁理论讨论原子的光吸收与发射问题。

§10.1　跃迁及跃迁几率

10.1-1　基本概念

设一个体系的哈密顿算符为 $\hat{H}_0$，不显含时间 t，记其能谱为 $\{E_m^0\}$，相应的正交归一化定态态矢量完备组为 $\{|\phi_m\rangle e^{-iE_m^0 t/\hbar}\}$，均为已知（不失一般性，假定其能谱完全分立）。设在 $t<t_0$ 期间，体系处于能量为 E_k^0 的定态。

假若从 $t=t_0$ 开始，体系受到外界作用，记其相互作用哈密顿

算符为 $\hat{H}'$，则体系的哈密顿算符 $\hat{H}$ 变为

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}'(t) \tag{10.1-1}$$

其中

$$\hat{H}'(t)=\begin{cases}\hat{H}', & t>t_0\\ 0, & t<t_0\end{cases} \tag{10.1-2}$$

与时间 t 有关，而式中 $\hat{H}'$ 可显含或不显含时间 t。体系在 $t>t_0$ 期间的任一运动状态都是非定态，态矢量 $|\Psi(t)>$ 满足含时薛定谔方程.

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t)>=[\hat{H}_0+\hat{H}'(t)]|\Psi(t)> \tag{10.1-3}$$

不失一般性，认为算符 $\hat{H}$ 和 $\hat{H}_0$ 在同一个黑伯特空间。将受到外界作用的体系的运动状态的归一化态矢量 $|\Psi(t)>$ 按算符 $\hat{H}_0$ 的正交归一化定态态矢量完备组 $\{|\phi_m>e^{-iE_m^0t/\hbar}\}$ 展开

$$|\Psi(t)>=\sum_m C_m(t)|\phi_m>e^{-iE_m^0t/\hbar} \tag{10.1-4}$$

式中，展开系数

$$C_m(t)=<\phi_m|\Psi(t)>e^{iE_m^0t/\hbar} \tag{10.1-5}$$

与时间 t 有关，其绝对值平方 $|C_m(t)|^2$ 按量子力学第三条假设表示体系在运动状态 $|\Psi(t)>$ 下，在时刻 t，力学量 $\hat{H}_0$ 取本征值为 E_m^0 的几率。由于体系在 $t<t_0$ 期间，原本处于能量为 E_k^0 的定态 $|\phi_k>e^{-iE_k^0t/\hbar}$，自 $t=t_0$ 时刻起受到外界作用，在 $t<t_0$ 时刻体系处于能量为 E_m^0 的定态 $|\phi_m>e^{-iE_m^0t/\hbar}$ 有几率 $|C_m(t)|^2$，就称 $|C_m(t)|^2 \underset{\text{记为}}{=} P_{mk}(t)$ 为体系自 t_0 时刻开始受到外界作用 $\hat{H}'$ 后，在 t_0—t 时间间隔内，由初态 $|\phi_k>e^{-iE_k^0t/\hbar}$ 向末态 $|\phi_m>e^{-iE_m^0t/\hbar}$ 跃迁的几率。$C_m(t)$ 称为跃迁振幅，而单位时间内的跃迁几率 $\frac{d}{dt}P_{mk}(t)$ 称为跃迁速率。量子跃迁问题在于探求体系在给定的初态与末态之间的跃迁速率，这归结为要求得跃迁振幅。

10.1-2 含时间微扰论;跃迁几率的近似表示式

跃迁振幅 $C_m(t)$ 式(10.1-5)与体系的运动状态态矢量 $|\Psi(t)>$ 有关,于是问题又归结为要求解受外界作用体系的含时薛定谔方程式(10.1-3)。这个方程一般难于精确求解。但是,如果体系的哈密顿算符 $\hat{H}$ 式(10.1-1)中,与外界的相互作用项 $\hat{H}'(t)$ 与 $\hat{H}_0$ 项相比可以视为微扰项,则方程可以应用所谓含时间微扰论近似求解。方法如下所述。

引入由哈密顿算符 $\hat{H}_0$ 表征的体系的时间演化算符 $\hat{T}(t,t')$,定义为在 $t>t'$ 期间对于体系的任一运动状态态矢量 $|\Phi(t)>$,有

$$\hat{T}(t,t')|\Phi(t')>=|\Phi(t)>, \qquad t>t' \tag{10.1-6}$$

代入由算符 $\hat{H}_0$ 表征的体系的含时薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Phi(t)>=\hat{H}_0|\Phi(t)> \tag{10.1-7}$$

注意到体系在时刻 t' 的态 $|\Phi(t')>$ 的任意性,得

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{T}(t,t')=\hat{H}_0\hat{T}(t,t'), \qquad t>t' \tag{10.1-8}$$

解这个方程得到

$$\hat{T}(t,t')=e^{-i\hat{H}_0(t-t')/\hbar}, \qquad t>t'$$

再规定在 $t<t'$ 期间 $\hat{T}(t,t')=0$,故有

$$\hat{T}(t,t')=\begin{cases} e^{-i\hat{H}_0(t-t')/\hbar}, & t>t' \\ 0, & t<t' \end{cases} \tag{10.1-9}$$

下面借助于算符 $\hat{T}(t,t')$ 来求解受外界作用体系的含时薛定谔方程式(10.1-3)。将方程写成

$$\left[-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}+\hat{H}_0\right]|\Psi(t)>=-\hat{H}'(t)|\Psi(t)> \tag{10.1-10}$$

其相应的齐次方程

$$\left[-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}+\hat{H}_0\right]|\Phi(t)>=0 \tag{10.1-11}$$

即是方程式(10.1-7),其通解记为 $|\Phi(t)>$。认定方程式(10.1-10)

的通解$|\Psi(t)>$可以写成

$$|\Psi(t)>=|\Phi(t)>+|\Psi_1(t)> \qquad (10.1\text{-}12)$$

式中$|\Psi_1(t)>$是方程式(10.1-10)的满足所讨论问题的边界条件的一个特解。$|\Psi_1(t)>$可以由如下方法求出。将算符$\hat{T}(t,t')$满足的方程式(10.1-8)写成

$$[-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}+\hat{H}_0]\hat{T}(t,t')=0, \qquad t>t'$$

但是注意到在$t=t'$时刻，由式(10.1-9)可知

$$\hat{T}(t,t')=\begin{cases}1, & t\to t'^{+}\\ 0, & t\to t'^{-}\end{cases} \qquad (10.1\text{-}13)$$

因而有$\frac{\partial}{\partial t}\hat{T}(t,t')=\delta(t-t')$，$t=t'$。故上面方程应改写成

$$[-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}+\hat{H}_0]\hat{T}(t,t')=-i\hbar\delta(t-t') \qquad (10.1\text{-}14)$$

再将上面方程的两边作用于$\hat{H}'(t')|\Psi(t')>$，并对t'积分：

$$\int_{-\infty}^{\infty}[-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}+\hat{H}_0]\hat{T}(t,t')\hat{H}'(t')|\Psi(t')>\mathrm{d}t'$$
$$=-i\hbar\int_{-\infty}^{\infty}\delta(t-t')\hat{H}'(t')|\Psi(t')>\mathrm{d}t'$$

注意到式(10.1-2)和式(10.1-9)，则上式写为

$$[-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}+\hat{H}_0]\int_{t_0}^{t}\hat{T}(t,t')\hat{H}'(t')|\Psi(t')>\mathrm{d}t'$$
$$=-i\hbar\hat{H}'(t)|\Psi(t)> \qquad (10.1\text{-}15)$$

对照方程式(10.1-10)，得到方程的特解为

$$|\Psi_1(t)>=\frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t}\hat{T}(t,t')\hat{H}'(t')|\Psi(t')>\mathrm{d}t' \qquad (10.1\text{-}16)$$

它借助于算符$\hat{T}(t,t')$和微扰项$\hat{H}'$表示了出来。代入式(10.1-12)，就得到受外界作用体系的含时薛定谔方程式(10.1-3)的通解为

$$|\Psi(t)>=|\Phi(t)>+\frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t}\hat{T}(t,t')\hat{H}'(t')|\Psi(t')>\mathrm{d}t' \qquad (10.1\text{-}17)$$

它实际上是关于$|\Psi(t)>$的一个积分方程。

由于已设算符$\hat{H}'(t)$是微扰项，上面方程可以用逐次叠代法求解。将方程的解记为

$$|\Psi(t)>=|\Psi^{(0)}(t)>+|\Psi^{(1)}(t)>+|\Psi^{(2)}(t)>+\cdots \tag{10.1-18}$$

式中$|\Psi^{(0)}(t)>$是$|\Psi(t)>$的零级近似解；$|\Psi^{(N)}(t)>$ $(N=1,2,3,\cdots)$是其第N级修正，包含微扰项$\hat{H}'(t)$的N次作用。有

$$|\Psi^{(0)}(t)>=|\Phi(t)> \tag{10.1-19}$$

$$|\Psi^{(1)}(t)>=\frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t}\hat{T}(t,t')\hat{H}'(t')|\Phi(t')>\mathrm{d}t' \tag{10.1-20}$$

$$|\Psi^{(2)}(t)>=\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2\int_{t_0}^{t}\hat{T}(t,t')\hat{H}'(t')\mathrm{d}t' \cdot\int_{t_0}^{t'}\hat{T}(t',t'')\hat{H}'(t'')|\Phi(t'')>\mathrm{d}t'' \tag{10.1-21}$$

…………

$$|\Psi^{(N)}(t)>=\frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t}\hat{T}(t,t')\hat{H}'(t')\Psi^{(N-1)}(t')\mathrm{d}t' \tag{10.1-22}$$

上面已设在$t<t_0$期间，$\hat{H}'(t)=0$而体系处于能量为E_k^0的定态$|\phi_k>e^{-iE_k^0t/\hbar}$，即

$$|\Phi(t)>=|\phi_k>e^{-iE_k^0t/\hbar} \tag{10.1-23}$$

代入$|\Psi(t)>$式(10.1-18)，再将$|\Psi(t)>$式(10.1-18)代入跃迁振幅$C_m(t)$式(10.1-5)，记

$$C_m(t)=C_m^{(0)}(t)+C_m^{(1)}(t)+C_m^{(2)}(t)+\cdots \tag{10.1-24}$$

式中$C_m^{(0)}(t)$是$C_m(t)$的零级近似，$C_m^{(N)}(t)$ $(N=1,2,3,\cdots)$是其第N级修正〔包括微扰项$\hat{H}'(t)$的N次作用〕。有

$$\begin{aligned}C_m^{(0)}(t)&=<\phi_m|\Psi^{(0)}(t)>e^{iE_m^0t/\hbar}\\&=<\phi_m|\phi_k>e^{i(E_m^0-E_k^0)t/\hbar}=\delta_{mk}e^{i\omega_{mk}t}\end{aligned} \tag{10.1-25}$$

其中已记

$$\frac{E_m^0-E_k^0}{\hbar}=\omega_{mk} \tag{10.1-26}$$

$$C_m^{(1)}(t)=<\phi_m|\Psi^{(1)}(t)>e^{iE_m^0t/\hbar}$$

$$=\frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t}<\phi_m|\hat{T}(t,t')\hat{H}'(t')|\phi_k>e^{-iE_k^0t'/\hbar}dt'\,e^{iE_m^0t/\hbar}$$

注意到算符 $\hat{T}(t,t')$式(10.1-9)，有

$$<\phi_m|\hat{T}(t,t')=<\phi_m|e^{-i\hat{H}_0(t-t')/\hbar}$$

$$=<\phi_m|e^{-iE_m^0(t-t')/\hbar},\qquad t'<t \tag{10.1-27}$$

则

$$C_m^{(1)}(t)=\frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t}<\phi_m|\hat{H}'(t')|\phi_k>e^{i\omega_{mk}t'}dt'$$

$$=\frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t}H'_{mk}(t')e^{i\omega_{mk}t'}dt' \tag{10.1-28}$$

式中 $$H'_{mk}(t')=<\phi_m|\hat{H}'(t')|\phi_k> \tag{10.1-29}$$

是微扰作用 $\hat{H}'(t')$在 $\hat{H}_0$ 表象的表示矩阵第 m 行第 k 列矩阵元。再

$$C_m^{(2)}(t)=<\phi_m|\Psi^{(2)}(t)>e^{iE_m^0t/\hbar}$$

$$=\frac{1}{(i\hbar)^2}\int_{t_0}^{t}<\phi_m|\hat{T}(t,t')\hat{H}'(t')dt'$$

$$\cdot\int_{t_0}^{t'}\hat{T}(t',t'')\hat{H}'(t'')|\phi_k>e^{-iE_k^0t''/\hbar}dt''e^{iE_m^0t/\hbar}$$

利用算符 $\hat{H}_0$ 的正交归一化本征矢量组$\{|\phi_m>\}$的完备性表示式$\sum\limits_j|\phi_j><\phi_j|=\hat{1}$ 以及式(10.1-27)，有

$$C_m^{(2)}(t)=\frac{1}{(i\hbar)^2}\sum_j\int_{t_0}^{t}H'_{mj}(t')e^{i\omega_{mj}t'}dt'\int_{t_0}^{t'}H'_{jk}(t'')e^{i\omega_{jk}t''}dt'' \tag{10.1-30}$$

余此类推。

这里只论及跃迁末态$|\phi_m>e^{-iE_m^0t/\hbar}$不同于初态$|\phi_k>e^{-iE_k^0t/\hbar}$的情况：$m\neq k$，则$C_m^{(0)}(t)$式(10.1-25)等于零。于是，$t_0$—$t$ 时间间隔内

的跃迁几率计至一级近似为

$$P_{mk}(t) = |0 + C_m^{(1)}(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_{t_0}^{t} H'_{mk}(t')\mathrm{e}^{i\omega_{mk}t'}\mathrm{d}t'\right|^2 \tag{10.1-31}$$

由此，又可以求得跃迁速率$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}P_{mk}(t)$的一级近似。

下面具体讨论两种重要情况。

10.1-3 常微扰

如果体系与外界的相互作用项为

$$\hat{H}'(t)=\begin{cases}\hat{H}', & \text{不显含 } t, \quad t>t_0 \\ 0, & t<t_0\end{cases} \tag{10.1-32}$$

取 $t_0=0$，则跃迁几率的一级近似表示式按式(10.1-31)为

$$\begin{aligned}P_{mk}(t)&=\frac{|H'_{mk}|^2}{\hbar^2}\left|\int_0^t \mathrm{e}^{i\omega_{mk}t'}\mathrm{d}t'\right|^2\\&=\frac{|H'_{mk}|^2}{\hbar^2}\frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{mk}t}{2}\right)}{\left(\frac{\omega_{mk}}{2}\right)^2}\end{aligned} \tag{10.1-33}$$

注意到

$$\lim_{t\to\infty}\frac{\sin^2(tx)}{\pi t x^2}=\delta(x) \tag{10.1-34}$$

是 δ 函数，故当 0—t 的时间间隔足够长，按微观时间刻度可认为 $t\to\infty$，则跃迁速率表示为

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}P_{mk}(t)&\xlongequal{t\to\infty}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left[\frac{|H'_{mk}|^2}{\hbar^2}\pi t\delta\left(\frac{\omega_{mk}}{2}\right)\right]\\&=\frac{2\pi}{\hbar}|H'_{mk}|^2\delta(E_m^0-E_k^0)\end{aligned} \tag{10.1-35}$$

其中用到式(10.1-26)及 $\delta(\alpha x)=\frac{\delta(x)}{\alpha}$。由上式看出：跃迁速率与时间 t 无关；若 $E_m^0\neq E_k^0$ 则跃迁速率为零；式中含有 $\delta(E_m^0-E_k^0)$表明跃迁过程严格遵从能量守恒定律，并且跃迁末态必须是其能量

E_m^0 等于初态能量 E_k^0 的连续态。设在能量 E_m^0 附近 $\mathrm{d}E_m^0$ 范围内连续末态的数目为 $\rho(E_m^0)\mathrm{d}E_m^0$，其中 $\rho(E_m^0)$ 是以 E_m^0 为中心的单位能量间隔的末态数目，称为态密度，则在单位时间内，体系由能量为 E_k^0 的初态 $|\phi_k>\mathrm{e}^{-iE_k^0t/\hbar}$ 跃迁到能量为 E_m^0（等于 E_k^0）附近所有可能末态的跃迁总几率为

$$w = \int \frac{\mathrm{d}P_{mk}(t)}{\mathrm{d}t}\rho(E_m^0)\mathrm{d}E_m^0$$

$$=\frac{2\pi}{\hbar}|H'_{mk}|^2\rho(E_m^0)\Big|_{E_m^0=E_k^0} \tag{10.1-36}$$

上式由狄喇克首先得到，费密称之为黄金规则。它可应用于势散射等问题中（见下一章）。

10.1-4 周期性微扰

如果体系与外界的相互作用项为

$$\hat{H}'(t)=\begin{cases}\hat{W}\cos\omega t, & t>t_0\\ 0, & t<t_0\end{cases} \tag{10.1-37}$$

式中算符 $\hat{W}$ 是与时间 t 无关的线性厄密算符，取 $t_0=0$ 再代入跃迁几率的一级近似式(10.1-31)，注意到

$$\cos\omega t=\frac{1}{2}(\mathrm{e}^{i\omega t}+\mathrm{e}^{-i\omega t})$$

有

$$P_{mk}(t)=\frac{1}{\hbar^2}\left|\frac{W_{mk}}{2}\int_0^t(\mathrm{e}^{i\omega t'}+\mathrm{e}^{-i\omega t'})\mathrm{e}^{i\omega_{mk}t'}\mathrm{d}t'\right|^2$$

$$=\frac{|W_{mk}|^2}{4\hbar^2}\left|\frac{e^{i(\omega_{mk}+\omega)t}-1}{\omega_{mk}+\omega}+\frac{\mathrm{e}^{i(\omega_{mk}-\omega)t}-1}{\omega_{mk}-\omega}\right|^2 \tag{10.1-38}$$

可以看出，只有当体系与外界作用项的角频率 $\omega\simeq-\omega_{mk}(\omega_{mk}<0)$ 或 $\omega_{mk}(\omega_{mk}>0)$，上式所示跃迁几率方显著不为零。由式(10.1-26)知：$\omega_{mk}>0$ 相应于体系向更高能级跃迁，如果讨论的是体系与外界光波作用情况，这将伴随着光的吸收；而 $\omega_{mk}<0$ 相应于体系向较低能级跃迁，伴随着光的受激发射。$\omega\simeq\pm\omega_{mk}$ 称为共振跃迁情况。不失一般性，下面具体讨论光的共振吸收。跃迁几率 $P_{mk}(t)$ 的

一级近似式(10.1-38)可写成

$$P_{mk}(t)=\frac{|W_{mk}|^2}{4\hbar^2}\left|\frac{e^{i(\omega_{mk}-\omega)t}-1}{\omega_{mk}-\omega}\right|^2$$

$$=\frac{|W_{mk}|^2}{4\hbar^2}\frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{mk}-\omega}{2}t\right)}{\left(\frac{\omega_{mk}-\omega}{2}\right)^2} \tag{10.1-39}$$

当 0—t 的时间间隔足够长,可取 $t\to\infty$,利用式(10.1-34),得跃迁速率的表示式为

$$\frac{dP_{mk}(t)}{dt}\xlongequal[t\to\infty]{}\frac{d}{dt}\left[\frac{|W_{mk}|^2}{4\hbar^2}\pi t\delta\left(\frac{\omega_{mk}-\omega}{2}\right)\right]$$

$$=\frac{\pi}{2\hbar}|W_{mk}|^2\delta(E_m^0-E_k^0-\hbar\omega) \tag{10.1-40}$$

由此可知,跃迁速率与时间 t 无关;若 $E_k^0+\hbar\omega\neq E_m^0$ 则跃迁速率 $\frac{d}{dt}P_{mk}(t)$ 等于零,表明跃迁过程遵从能量守恒定律。上式中含有 δ 函数,可合理地作处理。例如,如果体系与外界的作用 $\hat{H}'(t)$ 式(10.1-37)实际上不是理想的单色情况,角频率以 ω 为中心有一定的连续变化范围,将上式对 ω 积分,所得结果将不再含有 δ 函数。

10.1-5 能量-时间测不准关系

现在设想借助于上述周期性微扰作用,使体系由能量为 E_k^0 的基态(初态)向一个激发态(末态)跃迁,来确定这个激发态的能量 E_m^0。由跃迁几率 $P_{mk}(t)$ 式(10.1-39),$P_{mk}(t)$ 对 $\frac{\omega_{mk}-\omega}{2}$ 的函数关系如图 10.1-1 所示。可以看出,如果取 $t\to\infty$,有 $P_{mk}(t)\sim\delta\left(\frac{\omega_{mk}-\omega}{2}\right)$,表明体系末态能量 E_m^0 必须严格等于 $E_k^0+\hbar\omega$ 方有跃迁几率不为零;但若 t 有限,则并无上面的关系,在 $\Delta\left(\frac{\omega_{mk}-\omega}{2}\right)\gtrsim\frac{\pi}{t}$ 的范围内,跃迁几率 $P_{mk}(t)>0$。由于初态是基态,能量 E_k^0 完全确定($\Delta E_k^0=0$),再设微扰作用角频率 ω 也完全确定($\Delta\omega=0$),则由

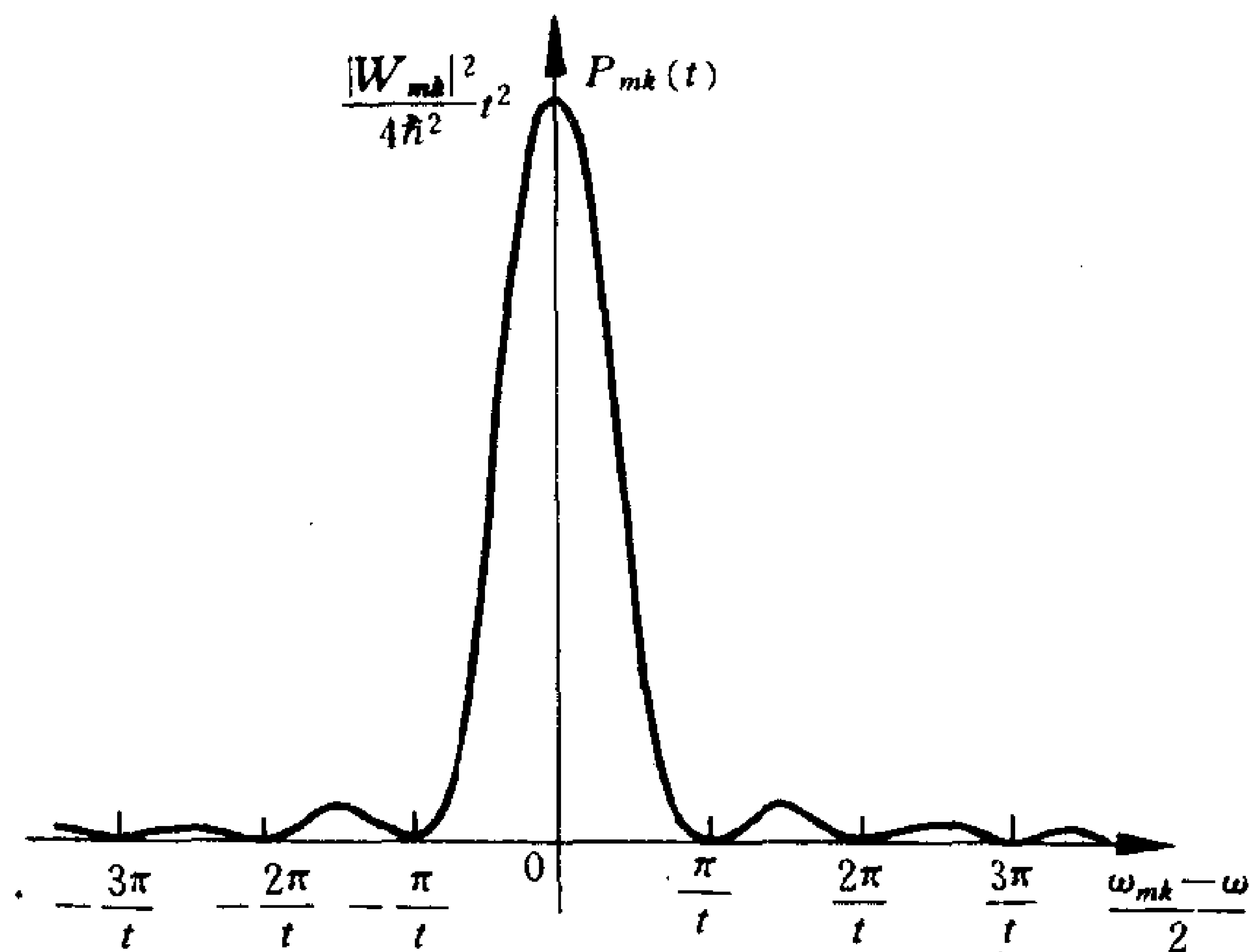


图 10.1-1　$P_{mk}(t)$与$\frac{\omega_{mk}-\omega}{2}$的函数关系曲线

上式可知在 $\Delta E_m^0 \gtrsim \frac{2\pi\hbar}{t}$ 范围内，$P_{mk}(t)>0$，会有明显的跃迁发生。记 0—t 这段跃迁时间为 Δt，即有

$$\Delta E_m^0 \cdot \Delta t \gtrsim h \tag{10.1-41}$$

这就是能量-时间测不准关系。它指出：如果用于测定体系激发末态能量的时间 Δt 为有限，则这个激发末态的能量就有一个不确定范围 $\Delta E_m^0 \gtrsim \frac{h}{\Delta t}$；仅当 $t\to\infty$（即 $\Delta t\to\infty$），才有 $\Delta E_m^0\to 0$。

类似地，如果体系处于某一个激发态，由于它可能通过光自发发射跃迁到基态（或较低激发态），体系不可能无限长时间停留在这个激发态上，即这个激发态只有有限的平均寿命 τ。因此，这个激发态的波函数可合理地写为

$$\Psi_E(t)=\psi_E \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et-\frac{t}{2\tau}\right),t>0 \tag{10.1-42}$$

使得

$$|\Psi_E(t)|^2 \sim e^{-t/\tau}, t>0 \qquad (10.1\text{-}43)$$

扩展到 $t<0$ 期间，设这个激发态的波函数 $\psi_E(t)\sim \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et-\frac{|t|}{2\tau}\right)$，$-\infty<t<\infty$。再作傅里叶展开：

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et-\frac{|t|}{2\tau}\right)=\int_{-\infty}^{\infty}C(\varepsilon)e^{-i\varepsilon t/\hbar}d\varepsilon \qquad (10.1\text{-}44)$$

有

$$\begin{aligned} C(\varepsilon) &= \frac{1}{2\pi\hbar}\left\{\int_{-\infty}^{0}\exp\left[\frac{i}{\hbar}(\varepsilon-E)t+\frac{t}{2\tau}\right]dt\right. \\ &\quad \left.+\int_{0}^{\infty}\exp\left[\frac{i}{\hbar}(\varepsilon-E)t-\frac{t}{2\tau}\right]dt\right\} \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar}\left[\frac{1}{i\frac{\varepsilon-E}{\hbar}+\frac{1}{2\tau}}+\frac{-1}{i\frac{\varepsilon-E}{\hbar}-\frac{1}{2\tau}}\right] \\ &= \frac{\frac{\hbar}{\tau}}{2\pi\left[(\varepsilon-E)^2+(\frac{\hbar}{2\tau})^2\right]} \end{aligned} \qquad (10.1\text{-}45)$$

由此看出，$\exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et-\frac{|t|}{2\tau}\right)$式(10.1-44)系由能量 ε 连续可变的诸 $e^{-i\varepsilon t/\hbar}$ 成分线性叠加而成；$\varepsilon=E$ 成分的幅度 $C(\varepsilon)$ 最大，在 $|\varepsilon-E|\leqslant\frac{\hbar}{2\tau}$ 范围内 $C(\varepsilon)$ 显著不为零，$\varepsilon=E\pm\frac{\hbar}{2\tau}$ 成分的幅度 $C(\varepsilon)$ 减小一半。故能量不确定度 $\Delta E\gtrsim\frac{\hbar}{\tau}$，即体系激发态的能量不确定度与平均寿命之间遵从能量-时间测不准关系

$$\Delta E\cdot\tau\gtrsim\hbar \qquad (10.1\text{-}46)$$

ΔE 称为激发态的能级宽度，它导致光谱线有所谓自然宽度。

能量-时间测不准关系与坐标-动量测不准关系的含义有所不同。后者是对同一个时刻而言的。此外，在量子力学中，能量是力学量，用算符 $\hat{H}$ 表示，它在体系一个状态 $|t>$ 下的不确定度有明确的定义

$$\Delta E=<t|(\hat{H}-<t|\hat{H}|t>)^2|t>^{1/2} \qquad (10.1\text{-}47)$$

但是时间 t 不是力学量，而只是一个参量，不用算符表示，它的不确定度 Δt 没有精确的定义。通常，Δt 指体系在一个状态下某种物理性质或某个物理量改变所经历的时间，即某一种特征时间。能量-时间测不准关系指出：这个特征时间 Δt 不可能任意小，它与体系在这个状态下相应能量的不确定度 ΔE 之间有 $\Delta E \cdot \Delta t \gtrsim \hbar$ 这样的制约关系。

§10.2 原子的光吸收与发射

原子与外界光波相互作用，会使原子发生能级之间的跃迁，并伴随着光的吸收与发射。下面就具体推导在这种情况下原子跃迁速率的表示式，并给出它的几个应用（电偶极辐射跃迁选择定则、原子的光电离以及激光）。

10.2-1 爱因斯坦辐射理论

原子的光吸收与发射包括光的吸收、受激发射和自发发射，需要应用量子电动力学才能给出圆满的说明。这里应用量子力学来处理原子体系，而用经典电磁理论来处理光波，就只能说明光的吸收与受激发射，不能说明自发发射。但是，爱因斯坦早在1917年就提出过光的吸收与发射理论，引入所谓 A、B 系数，可以唯象地建立光的吸收、受激发射和自发发射之间的联系。下面作简单介绍。

讨论原子分立能谱中的两个能级 E_k^0 和 E_m^0。不失一般性，设 $E_k^0 < E_m^0$。

原子在外界光波的作用下，吸收一个能量为 $\hbar\omega_{mk} = E_m^0 - E_k^0$ 的光量子而由低能级 E_k^0 向高能级 E_m^0 跃迁，称为原子的光吸收。引入吸收系数 B_{mk}，其意义是：设作用于原子的光波在角频率为 $(\omega, \omega + d\omega)$ 范围内的能量密度为 $I(\omega)d\omega$，则单位时间内原子吸收能量为 $\hbar\omega_{mk}$ 的光量子而由低能级 E_k^0 跃迁到高能级 E_m^0 的几率为 $B_{mk}I(\omega_{mk})$。

原子在外界光波的作用下，由高能级 E_m^0 向低能级 E_k^0 跃迁而发射一个能量为$\hbar\omega_{mk}=E_m^0-E_k^0$ 的光量子，称为原子的光受激发射。引入受激发射系数 B_{km}，其意义是：单位时间内原子由高能级 E_m^0 受激跃迁到低能级 E_k^0 并发射一个能量为$\hbar\omega_{mk}$的光量子的几率为 $B_{km}I(\omega_{mk})$。

原子若不受外界作用而自发地由高能级 E_m^0 向低能级 E_k^0 跃迁并发射一个能量为$\hbar\omega_{mk}=E_m^0-E_k^0$ 的光量子，则称为原子的光自发发射。引入自发发射系数 A_{km}，它表示单位时间内原子由高能级 E_m^0 自发跃迁到低能级 E_k^0 并发射出一个能量为$\hbar\omega_{mk}$的光量子的几率。

可以建立上述三个系数 B_{mk}、B_{km}和 A_{km}之间的关系。由大量原子组成的体系平衡时，记处于高能级 E_m^0 的原子数为 N_m 而处于低能级 E_k^0 的原子数为 N_k，有

$$[A_{km}+B_{km}I(\omega_{mk})]N_m=B_{mk}I(\omega_{mk})N_k \qquad (10.2\text{-}1)$$

在温度为 T 的热平衡状态下，原子数 N_m 和 N_k 遵从玻尔兹曼分布，为简单计假定能级 E_m^0 和 E_k^0 均无简并，有

$$\frac{N_k}{N_m}=\exp\left(\frac{\hbar\omega_{mk}}{k_BT}\right) \qquad (10.2\text{-}2)$$

标记热平衡情况的辐射能谱密度为 $I_T(\omega)$。联立上两式，得

$$I_T(\omega_{mk})=\frac{A_{km}}{B_{mk}}\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{mk}}{k_BT}\right)-\frac{B_{km}}{B_{mk}}} \qquad (10.2\text{-}3)$$

将上式与黑体辐射问题中热平衡辐射能谱密度的普朗克公式(1.4-7)对照：

$$I_T(\omega)=\frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3}\frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_BT)-1} \qquad (10.2\text{-}4)$$

就得到

$$B_{km}=B_{mk} \qquad (10.2\text{-}5)$$

和

$$A_{km}=\frac{\hbar\omega_{mk}^3}{\pi^2c^3}B_{km} \qquad (10.2\text{-}6)$$

于是，如果应用量子力学求出吸收系数 B_{mk}（或受激发射系数 B_{km}），就可以由上两式再得出另外两个系数（本节下一段将具体导出吸收系数 B_{mk} 的表示式）。由上两式看出，爱因斯坦的三个系数及其之间的关系与光波的能谱密度 $I(\omega)$ 无关。

式（10.2-5）可以直接应用量子力学得出。事实上，由式（10.1-40），注意到式中 δ 函数是偶函数，并且由于算符 $\hat{W}$ 线性厄密而有 $|W_{mk}|^2=|W_{km}|^2$，故有 $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}P_{mk}(t)=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}P_{km}(t)$，这就得到式（10.2-5）。但是，式（10.2-6）无法由量子力学导出（需要应用量子电动力学才能得到）。

利用自发发射系数 A_{km} 可以计算原子激发能级的平均寿命 τ_m。处于高能级 E_m^0 的 N_m 个原子中，在时间 $\mathrm{d}t$ 内通过自发发射跃迁到低能级 E_k^0 的原子数是 $A_{km}N_m\mathrm{d}t$，即

$$\mathrm{d}N_m=-A_{km}N_m\mathrm{d}t \tag{10.2-7}$$

得

$$N_m=N_m^0\mathrm{e}^{-A_{km}t}\equiv N_m^0\mathrm{e}^{-t/\tau_{km}} \tag{10.2-8}$$

式中

$$\tau_{km}=\frac{1}{A_{km}} \tag{10.2-9}$$

就是原子由能级 E_m^0 向能级 E_k^0 自发跃迁的平均寿命。原子在激发能级 E_m^0 的平均寿命 τ_m 则是

$$\tau_m=[\sum_k A_{km}]^{-1},\qquad 诸\ E_k^0<E_m^0 \tag{10.2-10}$$

再根据能量-时间测不准关系式（10.1-46），原子由高能级 E_m^0 向低能级 E_k^0 自发跃迁而产生的光谱线的自然宽度

$$\Gamma\infty\frac{\hbar}{\tau_{km}}=\hbar A_{km} \tag{10.2-11}$$

最后指出一点：由式（10.2-3）和式（10.2-5）有

$$I_T(\omega_{mk})=\frac{A_{km}}{B_{km}}\frac{1}{\exp(\hbar\omega_{mk}/k_BT)-1}$$

即

$$\frac{A_{km}}{B_{km}I_T(\omega_{mk})}=\exp(\hbar\omega_{mk}/k_BT)-1 \qquad (10.2\text{-}12)$$

在室温 $T=300\mathrm{K}$ 的热平衡状态下，由于 $\frac{\hbar\omega}{k_BT}=1$ 所对应的辐射波长 $\lambda\simeq48\mu m$，故 $\frac{\hbar\omega_{mk}}{k_BT}\ll1$ 所对应的 ω_{mk} 在微波和射频区域，由式(10.2-12)知 $A_{km}\ll B_{km}I_T(\omega_{mk})$，表明原子在此频段的受激发射是主要的；而 $\frac{\hbar\omega_{mk}}{k_BT}\gg1$ 所对应的 ω_{mk} 在近红外、可见、紫外和 X 射线区域，由式(10.2-12)知 $A_{km}\gg B_{km}I_T(\omega_{mk})$，原子在此频段发射的光谱线主要源于原子的自发发射。

10.2-2 光吸收系数的表示式；电偶极近似

这里，应用量子力学处理原子，而用经典电磁理论处理光波。原子与光波相互作用体系的哈密顿算符可以由 $\hat{H}$ 式(8.1-62)得到。式中，对于光波的矢势 $\boldsymbol{A}$ 已取 $\nabla\cdot\boldsymbol{A}=0$，取光波的标势 $\phi=0$。光波的电场 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 和磁场 $\boldsymbol{B}$ 均对原子有作用。其中，

$$\hat{H}'_{磁}=-\hat{\boldsymbol{M}}\cdot\boldsymbol{B} \qquad (10.2\text{-}13)$$

式中 $\hat{\boldsymbol{M}}$ 是原子的磁矩；

$$\hat{H}'_{电}=-\hat{\boldsymbol{D}}\cdot\boldsymbol{\varepsilon} \qquad (10.2\text{-}14)$$

式中 $\hat{\boldsymbol{D}}$ 是原子的电偶极矩。比较上面两项作用大小的数量级，可得

$$\frac{\frac{e}{\mu}\hbar B}{ea_\mu\varepsilon}=\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)\hbar c}\equiv\alpha\simeq\frac{1}{137} \qquad (10.2\text{-}15)$$

式中用到 $B=\frac{1}{c}\varepsilon$，α 是精细结构常数。因此，可以略去光波的磁场对原子的作用项 $H'_{磁}$，只考虑光波的电场对原子的作用。下面具体讨论氢原子及类氢离子(也可包括碱金属原子)，体系的哈密顿算符由式(8.1-62)写为

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}' \tag{10.2-16}$$

其中：

$$\hat{H}_0=\frac{\hat{p}^2}{2\mu}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+(\hat{H}'_{SL}+\hat{H}'_K+\hat{H}'_P) \tag{10.2-17}$$

式中 $\hat{H}'_{SL}$是电子自旋-轨道角动量耦合作用项，$\hat{H}'_K$ 是电子动能的相对论性修正项，$\hat{H}'_P$ 是势能的相对论性量子力学修正项，这三项也可略去不计；

$$\hat{H}'=\frac{e}{\mu}\boldsymbol{A}\cdot\hat{\boldsymbol{p}} \tag{10.2-18}$$

光波的电场强度由式(8.1-2)知为

$$\boldsymbol{\varepsilon}=-\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t} \tag{10.2-19}$$

磁感应强度由式(8.1-3)式所示：

$$\boldsymbol{B}=\nabla\times\boldsymbol{A} \tag{10.2-20}$$

首先设入射光波为单色平面偏振光波，其矢势表示为

$$\begin{aligned}\boldsymbol{A}&=\boldsymbol{A}_0\cos(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)\\&=\frac{\boldsymbol{A}_0}{2}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}e^{-i\omega t}+\frac{\boldsymbol{A}_0}{2}e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}e^{i\omega t}\end{aligned} \tag{10.2-21}$$

因为现在讨论的是光的共振吸收，对照式(10.1-38)、(10.1-39)和式(10.1-40)，得到原子光吸收的跃迁速率一级近似表示式为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}P_{mk}(t)=\frac{\pi}{2\hbar}\left|\left(\frac{e}{\mu}A_0e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}\right)_{mk}\right|^2\delta(E_m^0-E_k^0-\hbar\omega) \tag{10.2-22}$$

上式中的 $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$可以近似取为 1。这是因为，入射光的波长 λ 一般来说比原子的线度 a_0 大得多，例如在可见光区域 $\lambda\simeq4000\sim7000$ Å，而 $a_0\simeq0.53$ Å；注意到 $k=\frac{2\pi}{\lambda}$，故有 $ka_0\ll2\pi$；即在原子的范围内 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}\sim0$。于是，上式中的矩阵元

$$\begin{aligned}(e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\hat{\boldsymbol{p}})_{mk}&\simeq\boldsymbol{p}_{mk}=\langle\phi_m|\hat{\boldsymbol{p}}|\phi_k\rangle\\&=\langle\phi_m|\frac{\mu}{i\hbar}[\hat{r},\hat{H}_0]|\phi_k\rangle\end{aligned}$$

$$=\frac{\mu}{i\hbar}(E_k^0-E_m^0)<\phi_m|\hat{r}|\phi_k>$$

$$=i\mu\omega_{mk}\boldsymbol{r}_{mk} \tag{10.2-23}$$

式中用到$[\hat{r},\hat{H}_0]=\frac{i\hbar}{\mu}\hat{p}$和式(10.1-26)，并且注意到$\phi_k$和$\phi_m$都是算符$\hat{H}_0$的本征矢量。再由式(10.2-19)和式(10.2-21)，有

$$\boldsymbol{\varepsilon}=\boldsymbol{\varepsilon}_0\sin(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)=-\boldsymbol{A}_0\omega\sin(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t) \tag{10.2-24}$$

即有

$$\boldsymbol{A}_0=-\frac{\boldsymbol{\varepsilon}_0}{\omega} \tag{10.2-25}$$

故$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}P_{mk}(t)$式(10.2-22)写为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}P_{mk}(t)=\frac{\pi}{2\hbar}\left(\frac{\omega_{mk}}{\omega}\right)^2|\boldsymbol{\varepsilon}_0\cdot(-e\boldsymbol{r}_{mk})|^2\delta(E_m^0-E_k^0-\hbar\omega)$$

$$=\frac{\pi e^2}{2\hbar}\left(\frac{\omega_{mk}}{\omega}\right)^2\varepsilon_0^2|\boldsymbol{r}_{mk}|^2\cos^2\theta\delta(E_m^0-E_k^0-\hbar\omega) \tag{10.2-26}$$

式中θ是光波的电场$\boldsymbol{\varepsilon}_0$方向与原子电偶极矩

$$\hat{\boldsymbol{D}}=-e\hat{\boldsymbol{r}} \tag{10.2—27}$$

方向之间的夹角。由式(10.2-26)看出，原子辐射跃迁的速率由原子电偶极矩的矩阵元$(-e\boldsymbol{r})_{mk}$决定，故以上近似称为电偶极近似。

如果入射光是非偏振光，光波偏振方向无规，则须对式(10.2-26)中$\cos^2\theta$取平均值

$$\overline{\cos^2\theta}=\frac{1}{4\pi}\int\cos^2\theta\mathrm{d}\Omega=\frac{1}{3} \tag{10.2-28}$$

并且实际上，入射光也不会是理想的单色平面光。下面取用自然光，记$I(\omega)\mathrm{d}\omega$为光的角频率在$(\omega,\omega+\mathrm{d}\omega)$范围内的能量密度，有

$$I(\omega)=(4\pi\varepsilon_0)\frac{\varepsilon_0^2}{8\pi} \tag{10.2-29}$$

于是，原子光吸收的跃迁速率由式(10.2-26)写为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}P_{mk}(t)=\frac{4\pi^2e^2}{(4\pi\varepsilon_0)3\hbar}\left(\frac{\omega_{mk}}{\omega}\right)^2I(\omega)|\boldsymbol{r}_{mk}|^2\delta(E_m^0-E_k^0-\hbar\omega) \tag{10.2-30}$$

而原子吸收各种角频率的光所引起的跃迁总速率为

$$\int \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} P_{mk}(t) \mathrm{d}\omega = \frac{4\pi^2 e^2}{(4\pi\varepsilon_0) 3 \hbar^2} |\boldsymbol{r}_{mk}|^2 I(\omega_{mk}) \qquad (10.2\text{-}31)$$

对照光吸收系数 B_{mk}的定义，得到

$$B_{mk} = \frac{4\pi^2 e^2}{(4\pi\varepsilon_0) 3 \hbar^2} |\boldsymbol{r}_{mk}|^2 \qquad (10.2\text{-}32)$$

再按式(10.2-5)和式(10.2-6)，又得到光自发发射系数

$$A_{km} = \frac{4e^2 \omega_{mk}^3}{(4\pi\varepsilon_0) 3 \hbar c^3} |\boldsymbol{r}_{mk}|^2 \qquad (10.2\text{-}33)$$

例 10.2-1 求氢原子及类氢离子 $2p$ 态的自发发射系数和平均寿命。

可以证明，对于 $m=0$、± 1，矩阵元$\langle 100|\hat{\boldsymbol{r}}|21m\rangle$的绝对值相同，故下面只计算 $A_{100,210}$。由

$$\psi_{100}(\boldsymbol{r}) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_\mu^3}} \mathrm{e}^{-Zr/a_\mu}$$

和

$$\psi_{210}(\boldsymbol{r}) = \sqrt{\frac{Z^5}{32\pi a_\mu^5}} r \mathrm{e}^{-Zr/2a_\mu} \cos\theta$$

有

$$\langle 100|\hat{x}|210\rangle = \langle 100|\hat{y}|210\rangle = 0$$

$$\langle 100|\hat{z}|210\rangle = \langle 100|r\cos\theta|210\rangle = \frac{2^7\sqrt{2}}{3^5}\left(\frac{a_\mu}{Z}\right)$$

又

$$\omega_{21} = \frac{E_2^0 - E_1^0}{\hbar} = \frac{3Z^2 e^2}{(4\pi\varepsilon_0) 8 \hbar a_\mu}$$

故自发发射系数

$$A_{100,210} = \frac{4e^2 \omega_{21}^3}{(4\pi\varepsilon_0) 3 \hbar c^3} |z_{210,100}|^2$$

$$= 6.26 \times 10^8 Z^4 \text{ 秒}^{-1} \qquad (10.2\text{-}34)$$

$2p$ 态的平均寿命

$$\tau_{210}=\frac{1}{A_{100,210}}\simeq 1.6\times 10^{-9}\frac{1}{Z^4}\text{秒} \tag{10.2-35}$$

10.2-3 电偶极辐射跃迁选择定则

在电偶极近似下，由式(10.2-31)知，当且仅当

$$\boldsymbol{r}_{mk}=\langle\phi_m|\hat{\boldsymbol{r}}|\phi_k\rangle \tag{10.2-36}$$

不为零，即其三个直角坐标系分量 z_{mk}、x_{mk}和 y_{mk}不全为零，则原子光吸收的跃迁速率方不为零；再按式(10.2-5)和式(10.2-6)，原子光受激发射和自发发射的跃迁速率也不为零。这称原子在 E_m^0 和 E_k^0 两能级之间的辐射跃迁是允许的。否则，称辐射跃迁是禁戒的。

由 $\boldsymbol{r}_{mk}\neq 0$ 这个条件，可以得出产生原子光谱线的选择定则。仍具体讨论氢原子、类氢离子以及碱金属原子。原子的哈密顿算符可以写为 $\hat{H}_0=\frac{\hat{p}^2}{2\mu}+V(r)$，其本征矢量若用电子自旋-轨道角动量无耦合的态矢量$|nlmsm_s\rangle$，在 $\hat{\boldsymbol{r}}$ 和 $\hat{S}_z$ 共同表象写为

$$\psi_{nlmsm_s}(\boldsymbol{r},s_z)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)\chi_{m_s}(s_z) \tag{10.2-37}$$

则 z_{mk}具体是

$$\begin{aligned}
&\langle n'l'm'sm_s'|\hat{z}|nlmsm_s\rangle\\
&=\delta_{m_s',m_s}\int\psi^*_{n'l'm'}(\boldsymbol{r})(r\cos\theta)\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\tau\\
&=\delta_{m_s',m_s}\int_0^\infty R^*_{n'l'}(r)R_{nl}(r)r^3\mathrm{d}r\int_0^{2\pi}\int_0^\pi Y^*_{l'm'}(\theta,\varphi)\cos\theta\, Y_{lm}(\theta,\varphi)\mathrm{d}\Omega
\end{aligned} \tag{10.2-38}$$

利用球谐函数的一个递推公式

$$\cos\theta\, Y_{lm}=\sqrt{\frac{(l+1)^2-m^2}{(2l+1)(2l+3)}}Y_{l+1,m}+\sqrt{\frac{l^2-m^2}{(2l-1)(2l+1)}}Y_{l-1,m} \tag{10.2-39}$$

及球谐函数的正交归一化表示式，可知若满足

$$\begin{aligned}
&\Delta n=n'-n\text{：任意}, \qquad \Delta l=l'-l=\pm 1,\\
&\Delta m=m'-m=0, \qquad \Delta m_s=m_s'-m_s=0
\end{aligned} \tag{10.2-40}$$

则矩阵元$\langle n'\,l'\,m'\,s\,m_s'|\hat{z}|nlmsm_s\rangle\neq0$。同样，$x_{mk}$和$y_{mk}$分别具体是

$$\begin{aligned}
&\langle n'\,l'\,m'\,s\,m_s'|\hat{x}|nlmsm_s\rangle\\
&=\delta_{m_s'm_s}\int\psi^*_{n'l'm'}(r)(r\sin\theta\cos\varphi)\psi_{nlm}(r)\mathrm{d}\tau\\
&=\delta_{m_s'm_s}\int_0^\infty R^*_{n'l'}(r)R_{nl}(r)r^3\mathrm{d}r\\
&\cdot\int_0^{2\pi}\int_0^\pi Y_{l'm'}(\theta,\varphi)\sin\theta\frac{e^{i\varphi}+e^{-i\varphi}}{2}Y_{lm}(\theta,\varphi)\mathrm{d}\Omega
\end{aligned}\qquad(10.2\text{-}41)$$

和

$$\begin{aligned}
&\langle n'\,l'\,m'\,sm_s'|\hat{y}|nlmsm_s\rangle\\
&=\delta_{m_s'm_s}\int\psi^*_{n'l'm'}(r)(r\sin\theta\sin\varphi)\psi_{nlm}(r)\mathrm{d}\tau\\
&=\delta_{m_s'm_s}\int_0^\infty R^*_{n'l'}(r)R_{nl}(r)r^3\mathrm{d}r\\
&\cdot\int_0^{2\pi}\int_0^\pi Y_{l'm'}(\theta,\varphi)\sin\theta\frac{e^{i\varphi}-e^{-i\varphi}}{2i}Y_{lm}(\theta,\varphi)\mathrm{d}\Omega
\end{aligned}\qquad(10.2\text{-}42)$$

利用球谐函数的另一个递推公式

$$\begin{aligned}
\sin\theta e^{\pm i\varphi}Y_{lm}=&\mp\sqrt{\frac{(l\pm m+1)(l\pm m+2)}{(2l+1)(2l+3)}}Y_{l+1,m\pm1}\\
&\pm\sqrt{\frac{(l\mp m)(l\mp m-1)}{(2l-1)(2l+1)}}Y_{l-1,m\pm1}
\end{aligned}\qquad(10.2\text{-}43)$$

及球谐函数的正交归一化表示式可知，若

$$\begin{aligned}
&\Delta n=n'-n:\text{任意},\qquad \Delta l=l'-l=\pm1,\\
&\Delta m=m'-m=\pm1,\qquad \Delta m_s=m_s'-m_s=0
\end{aligned}\qquad(10.2-44)$$

则矩阵元

$\langle n'\,l'\,m'\,sm_s'|\hat{x}|nlmsm_s\rangle\neq0$和$\langle n'\,l'\,m'\,sm_s'|\hat{y}|nlmsm_s\rangle\neq0$。综合式(10.2-40)和式(10.2-44)，称

$$\Delta n:\text{任意},\quad \Delta l=\pm1,\quad \Delta m=0、\pm1,\quad \Delta m_s=0\qquad(10.2\text{-}45)$$

为跃迁的电偶极辐射选择定则。原子的两个定态$|n'\,l'\,m'\,sm_s'\rangle$与

$|nlmsm_s\rangle$之间如果满足上式，则在电偶极近似下光吸收和发射的跃迁几率不等于零，会有光谱线产生。

如果氢原子、类氢离子以及碱金属原子哈密顿算符 $\hat{H}_0=\frac{\hat{p}^2}{2\mu}+V(r)$ 的本征矢量取为电子自旋-轨道角动量已耦合的态矢量 $|nlsjm_j\rangle$[它在 $\hat{r}$ 和 $\hat{S}_z$ 共同表象由式(6.5-25)、(6.5-26)和式(6.5-27)所示]，则可以证明：矩阵元 $\langle n'l'sj'm_j'|\hat{z}|nlsjm_j\rangle$、$\langle n'l'sj'm_j'|\hat{x}|nlsjm_j\rangle$ 和 $\langle n'l'sj'm_j'|\hat{y}|nlsjm_j\rangle$ 不全等于零的条件，即原子在两定态 $|n'l'sj'm_j'\rangle$ 与 $|nlsjm_j\rangle$ 之间跃迁的电偶极辐射选择定则，已由式(7.3-33)所示，为

$$\Delta n：任意，\quad \Delta l=\pm 1,\quad \Delta j=0、\pm 1,\quad \Delta m_j=0、\pm 1 \tag{10.2-46}$$

证明需要应用维格纳-埃卡特(E. Wigner and C. Eckart)定理，这里从略，读者可以参阅高等量子力学书籍。利用 C-G 系数将耦合矢量 $|nlsjm_j\rangle$ 按无耦合矢量组 $\{|nlmsm_s\rangle\}$ 展开，再具体计算上述三个矩阵元，也可以验证式(10.2-46)确实是这三个矩阵元不全为零的限制条件。

多电子原子按 LS 耦合方式在两个定态 $|\{\gamma'\},L'S'J'M_J'\rangle$ 与 $|\{\gamma\},LSJM_J\rangle$ 之间跃迁的电偶极辐射选择定则如式(9.4-39)、式(9.4-40)和式(9.4-41)所示。式(9.4-41)和式(9.4-40)

$$\begin{aligned} &\Delta L=0、\pm 1, \qquad L=0\leftrightarrow L'=0\ 除外, \\ &\Delta S=0, \\ &\Delta J=0、\pm 1, \qquad J=0\leftrightarrow J'=0\ 除外, \\ &\Delta M_J=0、\pm 1 \end{aligned} \tag{10.2-47}$$

的证明也需要应用维格纳-埃卡特定理，这里从略。拉珀特定则式(9.4-39)可以证明如下。多电子原子的电偶极矩为

$$\hat{\boldsymbol{D}}=\sum_{i=1}^{N}(-e)\hat{\boldsymbol{r}}_i \tag{10.2-48}$$

在电偶极近似下，原子在两个定态之间的辐射跃迁是否允许，取决于原子的电偶极矩 $\hat{\boldsymbol{D}}$ 在这两个定态之间的矩阵元

$$\langle\{\gamma'\}L'S'J'M_J'|(-e)\sum_{i=1}^{N}\hat{\boldsymbol{r}}_i|\{\gamma\},LSJM_J\rangle$$

是否不为零。利用宇称算符 $\hat{P}$(见 § 3.3 中的 3.3-5 段)。注意到宇称算符是线性厄密算符,有 $\hat{P}^+=\hat{P}$;又有 $\hat{P}^2=\hat{1}$,即 $\hat{P}^{-1}=\hat{P}$;故有 $\hat{P}^+=\hat{P}^{-1}$,宇称算符又是幺正算符。此外,还要注意到原子在组态 γ 下宇称算符的本征值是 $(-1)^{\sum_{i=1}^{N}l_i}$;注意到坐标算符 $\hat{\boldsymbol{r}}$ 在宇称算符的变换下是奇宇称算符 $\hat{P}\hat{\boldsymbol{r}}\hat{P}^+=-\hat{\boldsymbol{r}}$[见式(3.6-22)]。于是,矩阵元

$$\begin{aligned}
&\langle\{\gamma'\},L'S'J'M_J'|(-e)\sum_{i=1}^{N}\hat{\boldsymbol{r}}_i|\{\gamma\},LSJM_J\rangle\\
&=\langle\{\gamma'\},L'S'J'M_J'|\hat{P}^+\hat{P}(-e\sum_{i=1}^{N}\hat{\boldsymbol{r}}_i)\hat{P}^+\hat{P}|\{\gamma\},LSJM_J\rangle\\
&=-(-1)^{\sum_{i=1}^{N}l_i'}(-1)^{\sum_{i=1}^{N}l_i}\\
&\cdot\langle\{\gamma'\},L'S'J'M_J'|(-e)\sum_{i=1}^{N}\hat{\boldsymbol{r}}_i|\{\gamma\},LSJM_J\rangle
\end{aligned}$$

如果 $\sum_{i=1}^{N}l_i'$ 和 $\sum_{i=1}^{N}l_i$ 同为奇数或同为偶数,则有

$$\begin{aligned}
&\langle\{\gamma'\},L'S'J'M_J'|(-e)\sum_{i=1}^{N}\hat{\boldsymbol{r}}_i|\{\gamma\},LSJM_J\rangle\\
&=-\langle\{\gamma'\},L'S'J'M_J'|(-e)\sum_{i=1}^{N}\hat{\boldsymbol{r}}_i|\{\gamma\},LSJM_J\rangle
\end{aligned}$$

即矩阵元等于零。

10.2-4 原子的光电离

具体讨论氢原子及类氢离子。设在 $t<t_0$ 期间原子处于基态

$$\phi_i=\psi_{100}(\boldsymbol{r})=\sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_\mu^3}}\mathrm{e}^{-Zr/a_\mu}\qquad(10.2\text{-}49)$$

从 $t=t_0$ 时刻开始,原子受到单色平面偏振光波作用。原子与光波相互作用哈密顿算符为式(10.2-18)和式(10.2-21):

$$\left.\begin{aligned}\hat{H}'(t)&=\frac{e}{\mu}\boldsymbol{A}\cdot\hat{\boldsymbol{p}},\\ \boldsymbol{A}&=\boldsymbol{A}_0\cos(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)\end{aligned}\right\}\tag{10.2-50}$$

如果原子所吸收入射光子的能量$\hbar\omega$ 超过原子的电离能$-E_1^0$,原子就会电离,电子会从原子中脱离出来去到$|\boldsymbol{r}|\to\infty$处成为自由电子。设电子脱离原子后处于平面波状态:

$$\phi_f=\frac{1}{\sqrt{V}}\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}_f\cdot\boldsymbol{r}}\tag{10.2-51}$$

式中采用了箱归一化方式,假定在体积V 内有一个自由电子。下面取$t_0=0$,导出原子光吸收而从初始基态向平面波末态跃迁的跃迁速率一级近似表示式。由式(10.2-22),式中矩阵元(这里不再作电偶极近似,因为原子电离后电子去到$|\boldsymbol{r}|\to\infty$处)

$$\begin{aligned}&(\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\hat{\boldsymbol{p}})_{mk}\Rightarrow\langle\phi_f|\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\hat{\boldsymbol{p}}|\phi_i\rangle\\ &=\frac{1}{\sqrt{V}}\sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_\mu^3}}\int\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_f)\cdot\boldsymbol{r}}\frac{\hbar}{i}\nabla\mathrm{e}^{-Zr/a_\mu}\mathrm{d}\tau\\ &=\frac{1}{\sqrt{V}}\sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_\mu^3}}\hbar(\boldsymbol{k}_f-\boldsymbol{k})\int\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_f)\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{e}^{-Zr/a_\mu}\mathrm{d}\tau\end{aligned}\tag{10.2-52}$$

式中进行了一次分部积分。对上式中的积分采用球极坐标系并取$(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_f)$方向为极轴方向,有

$$\begin{aligned}\int\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_f)\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{e}^{-Zr/a_\mu}\mathrm{d}\tau&=\int_0^\infty\mathrm{e}^{-Zr/a_\mu}r^2\mathrm{d}r\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^\pi\mathrm{e}^{i|\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_f|r\cos\theta}\sin\theta\mathrm{d}\theta\\ &=\frac{8\pi\left(\frac{a_\mu}{Z}\right)^3}{\left[1+\left(\frac{a_\mu}{Z}\right)^2(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_f)^2\right]^2}\end{aligned}\tag{10.2-53}$$

于是原子光吸收由初始基态ϕ_i 式(10.2-49)跃迁到平面波末态ϕ_f 式(10.2-51)的跃迁速率为

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}P_{fi}(t)=\frac{\pi}{2\hbar}\Bigg|&\frac{e}{\mu}\boldsymbol{A}_0\cdot\frac{1}{\sqrt{V}}\sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_\mu^3}}\hbar(\boldsymbol{k}_f-\boldsymbol{k})\\ &\cdot\frac{8\pi\left(\frac{a_\mu}{Z}\right)^3}{\left[1+\left(\frac{a_\mu}{Z}\right)^2(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_f)^2\right]^2}\Bigg|^2\delta\left(\frac{\hbar^2k_f^2}{2\mu}-E_1^0-\hbar\omega\right)\end{aligned}\tag{10.2-54}$$

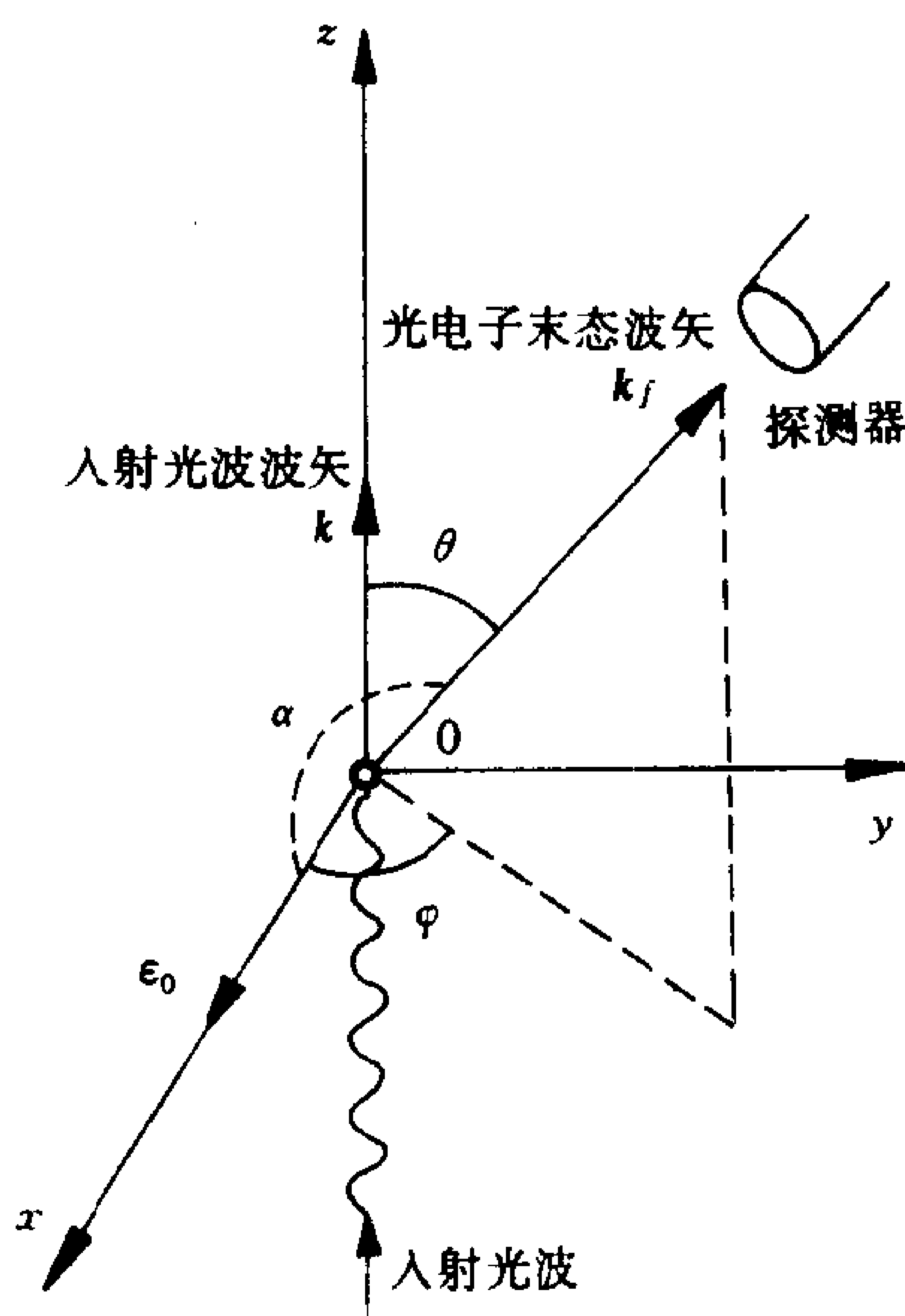


图 10.2-1　原子光电离的讨论中各量的图示

由式(10.2-25)知，A_0 的方向就是电场 ε_0 的方向。如图 10.2-1，取 ε_0 的方向为 x 轴方向，入射光波矢 $\boldsymbol{k}$ 的方向沿 z 轴方向。则上式中

$$A_0 \cdot (\boldsymbol{k}_f - \boldsymbol{k}) = A_0 \cdot \boldsymbol{k}_f = -\frac{\varepsilon_0}{\omega} k_f \cos\alpha \qquad (10.2\text{-}55)$$

因为 ε_0 方向与 $\boldsymbol{k}$ 方向垂直。式中，α 为 ε_0 与 $\boldsymbol{k}_f$ 的夹角。如果现在取 z 轴(入射光波矢 $\boldsymbol{k}$ 的方向)为极轴，则

$$(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_f)^2 = k^2 + k_f^2 - 2kk_f\cos\theta \qquad (10.2\text{-}56)$$

$$\cos\alpha = \sin\theta\cos\varphi \qquad (10.2\text{-}57)$$

式(10.2-54)写成

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} P_{fi}(t) = \frac{32\pi^2 Z^5 e^2 \hbar \varepsilon_0^2 a_\mu^3 k_f^3 \sin^2\theta\cos^2\varphi}{V\mu^2\omega^2[Z^2 + a_\mu^2(k^2 + k_f^2 - 2kk_f\cos\theta)]^4} \cdot \delta\left(\frac{\hbar^2 k_f^2}{2\mu} - E_1^0 - \hbar\omega\right) \qquad (10.2\text{-}58)$$

单位时间内，原子由初始基态跃迁到(θ,φ)方向立体角元$\mathrm{d}\Omega$中、能量E_f在$\left(\frac{\hbar^2k_f^2}{2\mu}-\frac{\delta E}{2},\frac{\hbar^2k_f^2}{2\mu}+\frac{\delta E}{2}\right)$范围内所有平面波末态的总几率为

$$\mathrm{d}w_{fi}(\theta,\varphi)=\int\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}P_{fi}(t)\rho(E_f)\mathrm{d}E_f\mathrm{d}\Omega \qquad (10.2\text{-}59)$$

容易导出式中平面波末态态密度$\rho(E_f)\mathrm{d}\Omega$的表示式。由

$$\rho(E)\mathrm{d}E\mathrm{d}\Omega=\frac{Vp^2\mathrm{d}p\mathrm{d}\Omega}{h^3}$$

和

$$E=\frac{p^2}{2\mu}\longrightarrow\mathrm{d}E=\frac{p}{\mu}\mathrm{d}p$$

直接得到

$$\rho(E)\mathrm{d}\Omega=\frac{V\mu p}{h^3}\mathrm{d}\Omega=\frac{V\mu k}{8\pi^3\hbar^2}\mathrm{d}\Omega \qquad (10.2\text{-}60)$$

将式(10.2-58)和式(10.2-60)代入式(10.2-59)，就得到原子光吸收跃迁总速率的一级近似表示式

$$\frac{\mathrm{d}w_{fi}(\theta,\varphi)}{\mathrm{d}\Omega}=\frac{4Z^5e^2\varepsilon_0^2a_\mu^3k_f^3\sin^2\theta\cos^2\varphi}{\pi\mu\hbar\omega^2[Z^2+a_\mu^2(k^2+k_f^2-2kk_f\cos\theta)]^4}\Bigg|_{\frac{\hbar^2k_f^2}{2\mu}=E_1^0+\hbar\omega} \qquad (10.2\text{-}61)$$

如果入射光不是偏振光，则须对各偏振方向求平均值，有$\overline{\cos^2\varphi}=\frac{1}{2}$。再用到式(10.2-29)，则上式写为

$$\frac{\mathrm{d}w_{fi}(\theta)}{\mathrm{d}\Omega}=\frac{16Z^5e^2a_\mu^3k_f^3I(\omega)\sin^2\theta}{(4\pi\varepsilon_0)\mu\hbar\omega^2[Z^2+a_\mu^2(k^2+k_f^2-2kk_f\cos\theta)]^4}\Bigg|_{\frac{\hbar^2k_f^2}{2\mu}=E_1^0+\hbar\omega} \qquad (10.2\text{-}62)$$

可以看出，在光入射的方向上，原子光电离的几率等于零。光电子主要分布在顶点迎着入射光并以入射方向为轴的圆锥面上；将上式对θ微商求$\frac{\mathrm{d}w_{fi}(\theta)}{\mathrm{d}\Omega}$的极大值，可以求出这个圆锥面的顶角，与

实验结果一致。

如果入射光子的能量$\hbar\omega$ 远大于原子的电离能$-E_1^0$，即$\frac{\hbar k_f^2}{2\mu}\simeq\hbar\omega=\hbar ck$，则有$\frac{k}{k_f}\approx\frac{\hbar k_f}{2\mu c}=\frac{v_f}{2c}$。又若光电子的末速度 v_f 远小于光速 c，则 $k\ll k_f$。于是上式中

$$
\begin{aligned}
&[Z^2+a_\mu^2(k^2+k_f^2-2kk_f\cos\theta)]^{-4}\\
&\simeq Z^{-8}\left[1+\frac{a_\mu^2k_f^2}{Z^2}-\frac{a_\mu^2}{Z^2}2kk_f\cos\theta\right]^{-4}\\
&\simeq Z^{-8}\left[\frac{a_\mu^2k_f^2}{Z^2}(1-2\frac{k}{k_f}\cos\theta)\right]^{-4}\\
&\simeq\frac{1+4\frac{v_f}{c}\cos\theta}{a_\mu^8k_f{}^8}
\end{aligned}
$$

式中用到

$$
\begin{aligned}
&\frac{a_\mu^2k_f^2}{Z^2}\simeq\frac{a_\mu^2}{Z^2}\frac{2\mu(\hbar\omega)}{\hbar^2}\gg\frac{a_\mu^2}{Z^2}\frac{2\mu}{\hbar^2}(-E_1^0)\\
&=\left(\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}\right)\frac{2\mu a_\mu}{Z^2\hbar^2}\left(\frac{Z^2e^2}{4\pi\varepsilon_0 2a_\mu}\right)=1
\end{aligned}
$$

因而式(10.2-62)可以写成

$$
\frac{\mathrm{d}w_{fi}(\theta)}{\mathrm{d}\Omega}\simeq\frac{16Z^5e^2I(\omega)}{(4\pi\varepsilon_0)\mu\hbar a_\mu^5k_f^5\omega^2}\sin^2\theta(1+4\frac{v_f}{c}\cos\theta)\Bigg|_{\frac{\hbar^2k_f^2}{2\mu}\simeq\hbar\omega} \tag{10.2-63}
$$

最后，设单位体积内的入射光子数为n，则入射光子流密度为

$$
j_{\text{入射}}=nc=\frac{I(\omega)}{\hbar\omega}c \tag{10.2-64}
$$

于是可得所谓原子的光电离截面

$$
\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}&=\frac{\mathrm{d}w_{fi}(\theta)/\mathrm{d}\Omega}{j_{\text{入射}}}\\
&=\frac{16Z^5e^2}{(4\pi\varepsilon_0)\mu ca_\mu^5k_f^5\omega}\sin^2\theta(1+4\frac{v_f}{c}\cos\theta)\\
&=16\alpha\frac{\hbar Z^5}{\mu a_\mu^5k_f{}^5\omega}\sin^2\theta\left(1+4\frac{v_f}{c}\cos\theta\right)\Bigg|_{\frac{\hbar^2k_f^2}{2\mu}\simeq\hbar\omega}
\end{aligned} \tag{10.2-65}
$$

式中 $\alpha=\dfrac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)\hbar c}\simeq\dfrac{1}{137}$是精细结构常数。原子的光电离总截面

$$\sigma=\int\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\mathrm{d}\Omega=\frac{128\pi}{3}\alpha\,\frac{\hbar\,Z^5}{\mu a_\mu^5 k_f^5\omega}\Bigg|_{\frac{\hbar^2 k_f^2}{2\mu}\simeq\hbar\omega}$$

$$\simeq\frac{16\sqrt{2}\,\pi}{3}\alpha^8 Z^5\left(\frac{\mu c^2}{\hbar\,\omega}\right)^{7/2}a_\mu^2 \qquad (10.2\text{-}66)$$

由此看出，原子的光电离截面与 Z^5 成正比；并且，随入射光子能量的增加以$(\hbar\omega)^{-7/2}$关系急剧减小。

10.2-5 激光

激光是"辐射的受激发射引起的光放大"的简称，英文缩写为LASER(莱塞)。这是本世纪60年代发展起来的一门新技术。激光器发射出来的光有极高的单色性、极好的方向性和空间相干性以及极高的强度，有这些特性是因为它源于激光器工作物质原子的辐射受激发射。辐射受激发射的特点是，发射出来的光子与入射光子处于完全相同的状态，包括频率、传播方向、偏振方向和位相等。如果一个体系有许多原子都处于某一激发能级，则其中一个原子自发发射出来的光子或者外来的一个同于该频率的入射光子就可以激励其它原子发生受激发射而放出光子。这一过程将以雪崩方式在极短时间内完成，会得到大量的处于同一状态的出射光子，即一束激光。

产生上述光放大过程需要体系有大量的原子处于一个激发能级，并且还需要处于较低另一个能级的原子数很少。这是因为，爱因斯坦光吸收系数等于光受激发射系数，一个入射光子如果能引起原子的光受激发射，那也能引起原子同样大小几率的光吸收；而只有当大量原子的光受激发射总结果大于光吸收总结果，宏观上是净发射光，这才表现为对入射光的光放大。但是，通常在常温热平衡下的体系，记其分别处于能级 E_2 和 E_1(设 $E_2>E_1$)的原子数为 N_2 和 N_1，按玻尔兹曼分布，有(为简单计假定两个能级均无简并)

$$\frac{N_2}{N_1}=e^{-(E_2-E_1)/k_BT} \tag{10.2-67}$$

可见，E_2-E_1 愈大，则 N_2 与 N_1 相比愈小。实际上，原子的激发能级与基能级之差一般大于1电子伏特，而1电子伏特相应的温度为11604.5K（由 $k_BT=1\text{eV}$ 得到），因此体系在常温热平衡下，原子几乎全处于基态，处于激发态的原子数甚微。故一个高能级上的原子数倘若大于一个较低能级上的原子数，这种情况称为粒子数反转分布。它是产生光放大的条件，而这又不是热平衡情况。要能得到和维持稳定的粒子数反转分布，一方面，激光器工作物质原子被选用来工作的上能级激发态应当有较长的平均寿命，使得在这个激发态上易于集聚较多的原子；同时，原子又有合适的下能级较低激发态，它的平均寿命较短，因而易于将这个激发态“排空”。另一方面，还必须采用一定的手段激励工作物质，不停地将工作物质原子大量激发到所选用的上能级激发态上，以持续维持上、下能级激发态之间粒子数反转分布，这称为将工作物质激活。激励方式有电激励、光激励、化学激励和气动激励等。气体激光器和半导体激光器中常采用放电激励，固体和染料激光器中多用光激励。各种激励方式统称为泵浦或抽运。

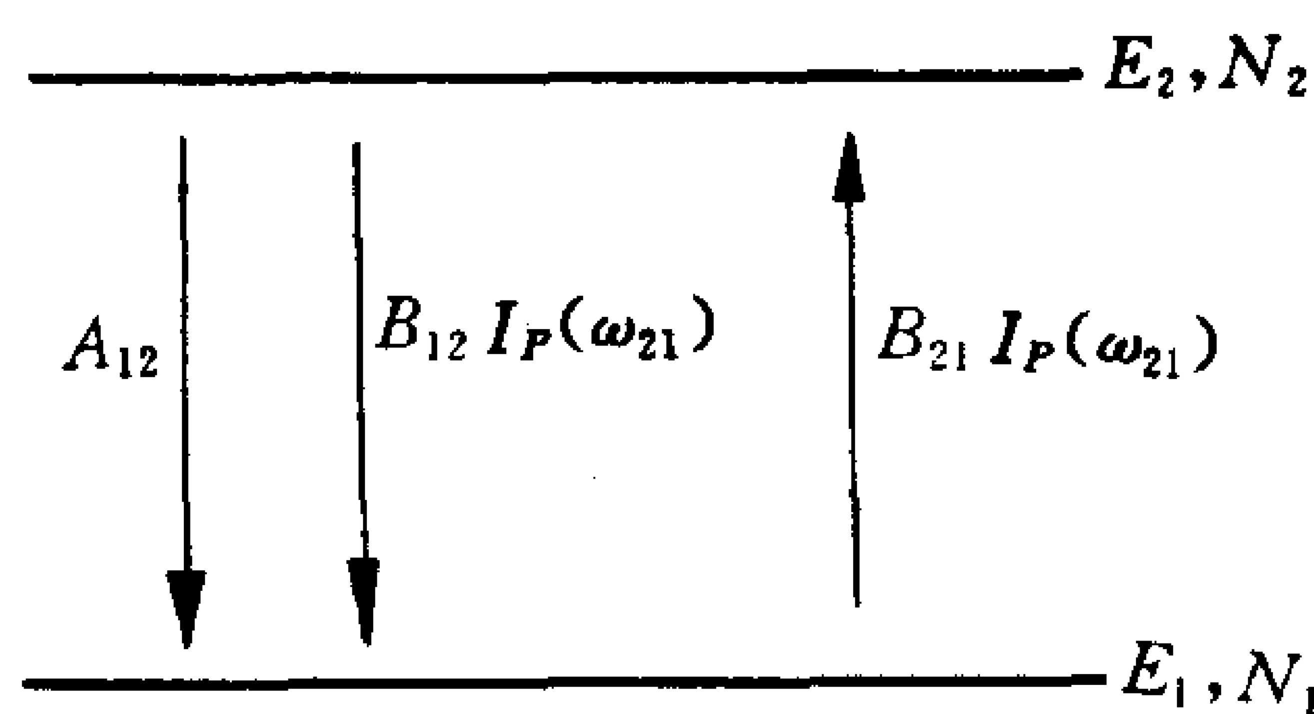


图10.2-2　原子二能级系统

但是必须注意到，光抽运不可能使二能级系统实现粒子数反转分布。这可如下说明。如图10.2-2所示。设光泵浦灯的强光照射于工作物质原子二能级系统，记光的能谱密度为 $I_P(\omega)$，其中包含有角频率为 $\omega_{21}=\frac{E_2-E_1}{\hbar}$ 的单色光成分。略去热平衡辐射的能谱密度 $I_T(\omega)$[本节10.2-1段末已指出：在近红

外、可见和紫外区域，有 $A_{12} \gg B_{12} I_T(\omega_{21})$]。再记体系原子总数为 N，并且简记 A_{12} 为 A、$B_{12}=B_{21}$ 为 B，有

$$N_1 + N_2 = N \tag{10.2-68}$$

和

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}t} &= -\frac{\mathrm{d}N_2}{\mathrm{d}t} \\ &= AN_2 + BI_P(\omega_{21})(N_2 - N_1)\end{aligned} \tag{10.2-69}$$

上面方程满足初始条件 $t=0$ 时 $N_2^0=0$ 的解是

$$N_2 = N\,\frac{BI_P}{A+2BI_P}\left[1-\mathrm{e}^{-(A+2BI_P)t}\right] \xrightarrow[t\to\infty]{} N\,\frac{BI_P}{A+2BI_P} < \frac{N}{2} \tag{10.2-70}$$

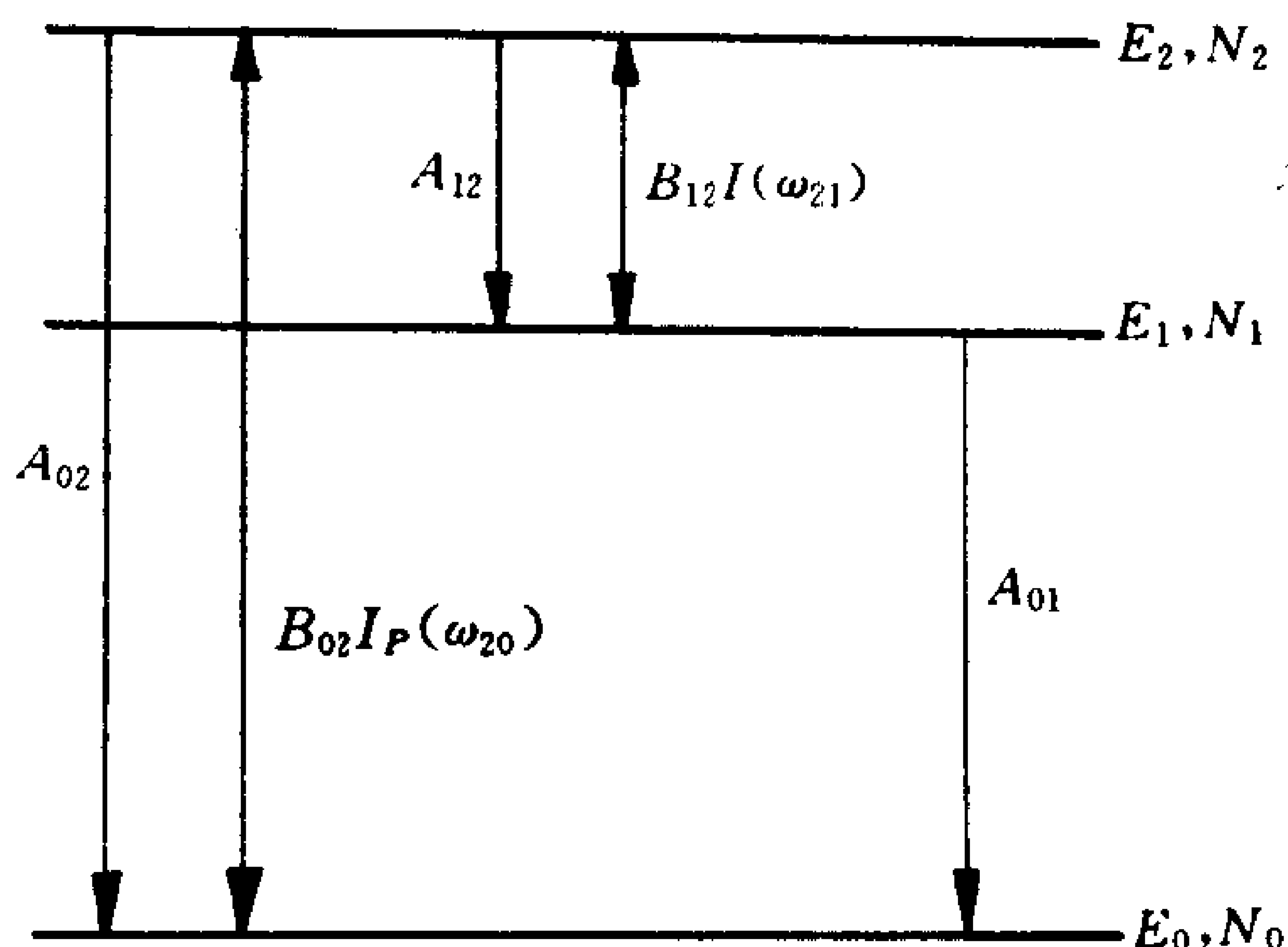


图 10.2-3　原子三能级系统

表明系统达到稳定后，不可能实现粒子数反转分布。现在设用光泵浦灯的强光照射工作物质原子三能级系统，如图 10.2-3 所示。记其光的能谱密度为 $I_P(\omega)$，其中包含有角频率为 $\omega_{20}=\dfrac{E_2-E_0}{\hbar}$ 的单色光成分。再设有另一束光入射，光的能谱密度为 $I(\omega)$，其中包含

有角频率为 $\omega_{21}=\frac{E_2-E_1}{\hbar}$ 的单色光成分。记体系原子总数为 N。有

$$N_0+N_1+N_2=N \tag{10.2-71}$$

和

$$\frac{dN_0}{dt}=A_{02}N_2+A_{01}N_1+B_{02}I_P(\omega_{20})(N_2-N_0) \tag{10.2-72}$$

$$\frac{dN_1}{dt}=A_{12}N_2-A_{01}N_1+B_{12}I(\omega_{21})(N_2-N_1) \tag{10.2-73}$$

$$\frac{dN_2}{dt}=-(A_{12}+A_{02})N_2+B_{02}I_P(\omega_{20})(N_0-N_2)+B_{12}I(\omega_{21})(N_1-N_2) \tag{10.2-74}$$

平衡时，有

$$\frac{dN_0}{dt}=\frac{dN_1}{dt}=\frac{dN_2}{dt}=0 \tag{10.2-75}$$

引入光抽运率 η，定义为

$$\eta=B_{02}I_P(\omega_{20})\frac{N_0-N_2}{N} \tag{10.2-76}$$

其意义是，ηN 为原子由能级 E_0 被抽运到能级 E_2 上的净余数目。由上述各式解出

$$N_2=\eta N\frac{A_{01}+B_{12}I(\omega_{21})}{A_{01}(A_{02}+A_{12})+(A_{02}+A_{01})B_{12}I(\omega_{21})} \tag{10.2-77}$$

和

$$N_1=\eta N\frac{A_{12}+B_{12}I(\omega_{21})}{A_{01}(A_{02}+A_{12})+(A_{02}+A_{01})B_{12}I(\omega_{21})} \tag{10.2-78}$$

可以看出，实现能级 E_2 与 E_1 之间粒子数反转分布的内因是

$$A_{01}>A_{12}\longrightarrow N_2>N_1 \tag{10.2-79}$$

外因是 $I_P(\omega_{20})>0$，使得有 η 式(10.2-76)大于零。式(10.2-79)意为：原子由能级 E_2 向能级 E_1 自发跃迁的平均寿命必须大于能级 E_1 的平均寿命，即能级 E_1 上的原子必须会快速率地自发跃迁到能级 E_0。这样，就能放大能谱密度为 $I(\omega_{21})$ 的入射光束。

实际激光器中工作物质原子多为三能级系统和四能级系统（系指工作物质产生激光过程中直接有关的原子能级系统）。

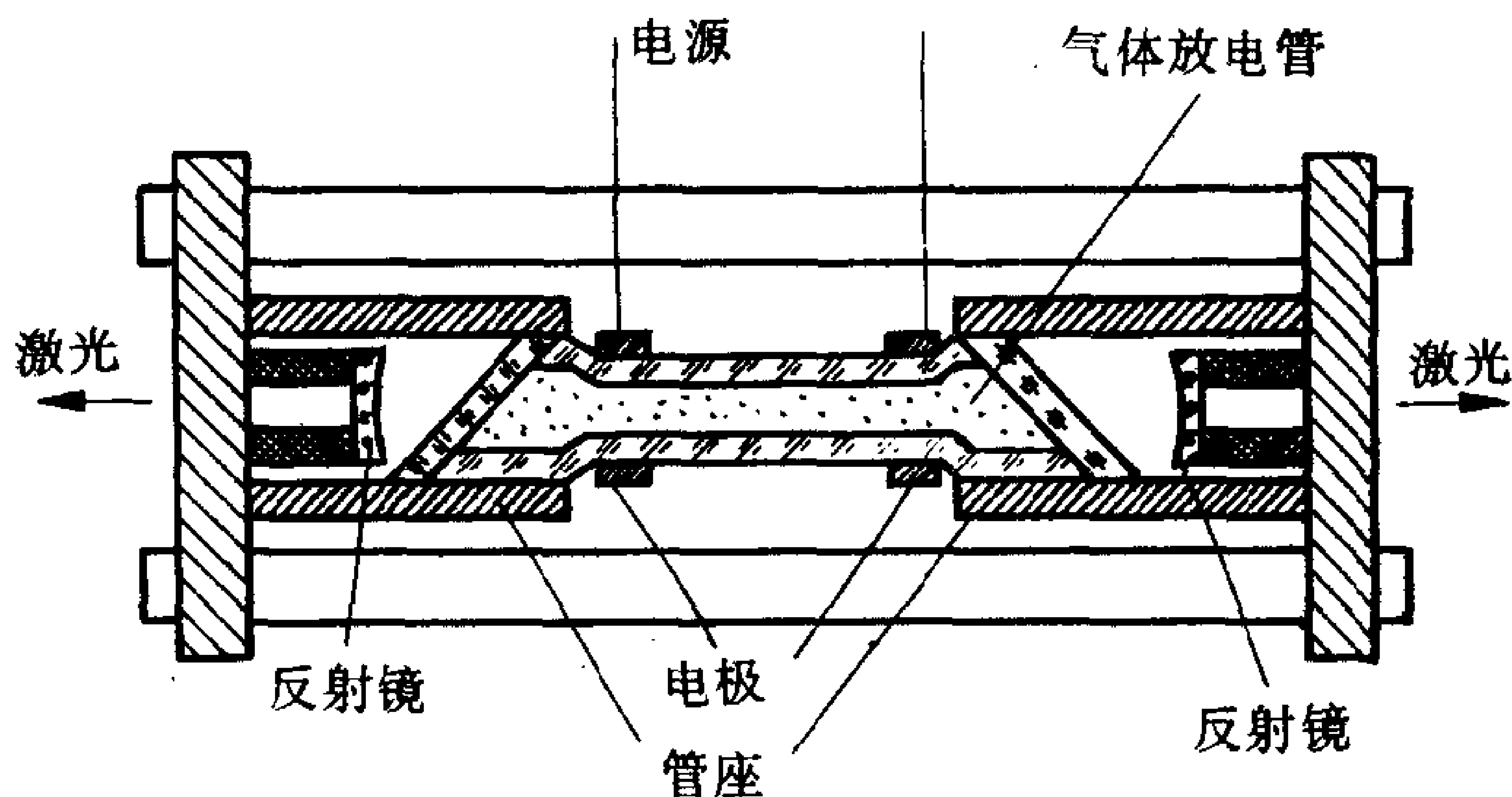


图 10.2-4　氦-氖激光器示意图

下面简略介绍实验室中常用的氦-氖激光器。这是一种原子气体激光器，于 1960 年首次制作成功。普通外腔式氦-氖激光器由气体放电管和光学谐振腔组成，如图 10.2-4 所示。再附以使工作物质激活的激励电源。放电管中充以氦气和氖气，气压配比为(5～10)：1，管内总气压 P 与放电毛细管直径 d 的乘积 Pd 为 3～5mmHg·mm。工作物质是氖气，采用氖原子四能级系统工作；氦气作为辅助物质，起传递能量的作用。

图 10.2-5 是氦和氖原子的有关能级图。室温下，绝大多数的氦原子都处于基态 $1s^{2\,1}S_0$、氖原子处于基态 $1s^22s^22p^{6\,1}S_0$。如果激光管加上直流高压，使产生气体放电，管内电子被电场加速后与氦原子、氖原子发生非弹性碰撞，会将原子激发。氦原子的较低激发能级是 $1s2s\,^3S_1$ 和 $1s2s\,^1S_0$。电子碰撞激发氦原子到 2^3S_1 和 2^1S_0 能级的几率远比激发氖原子的大，加上氦原子的这两个能级都是亚稳能级(2^3S_1 能级和 2^1S_0 能级的寿命分别约为 10^{-4}秒和 5×10^{-6}秒)，不可能通过电偶极辐射跃迁回到基能级，因此氦原子的这两个激发能级上会集聚较多的原子。

但是，氖原子的 $2p^54s$ 和 $2p^55s$ 两个激发态与氦原子的 2^3S_1

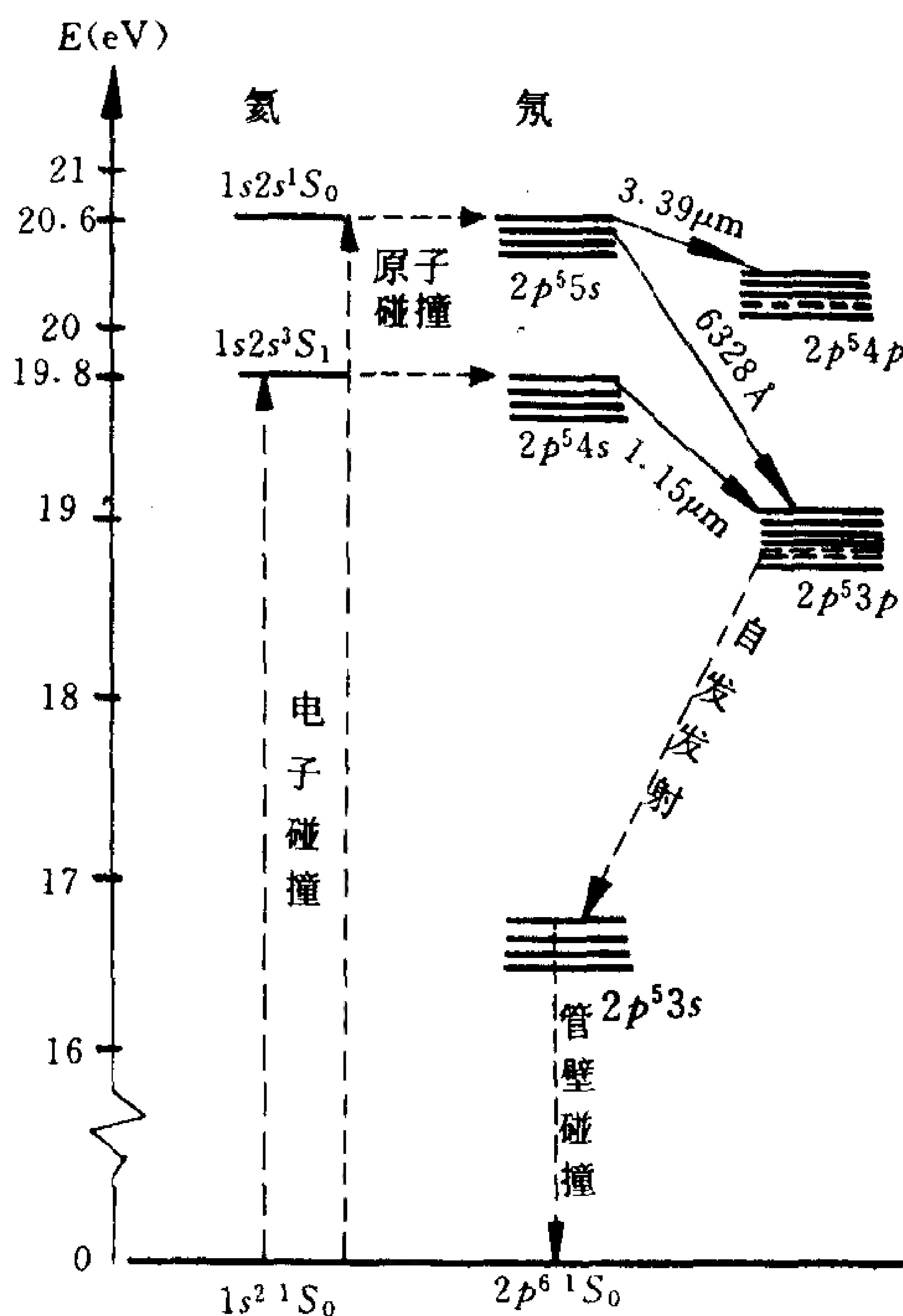


图 10.2-5　氦和氖原子的有关能级图

和 2^1S_0 态分别有几乎相等的能量(氖原子的 $2p^54s$ 能级仅比氦原子的 2^3S_1 能级低 0.039 电子伏特,氖的 $2p^55s$ 能级仅比氦的 2^1S_0 能级高 0.048 电子伏特)。这两种原子相碰撞非常容易产生能量的共振转移,即氦原子在碰撞中将能量传递给基态氖原子后回到基能级,而将氖原子由基能级激发到 $2p^54s$ 和 $2p^55s$ 两个激发能级。氖原子的这两个能级的寿命都比较长,均约为 9.6×10^{-8}秒,故在这两个激发能级上容易集聚着较多的原子。

另一方面,氖原子另有 $2p^53p$ 和 $2p^54p$ 两个较低的激发能级,它们的寿命分别为 1.8×10^{-8}秒和 9.8×10^{-9}秒,比 $2p^54s$ 和 $2p^55s$ 两个较高激发能级的寿命约小一个数量级。处于 $2p^53p$ 和 $2p^54p$

两个能级上的氖原子会快速率地通过光自发发射跃迁到更低激发能级 $2p^5 3s$ 上。故 $2p^5 3p$ 和 $2p^5 4p$ 两个能级上的氖原子数是很少的。这样，氖原子的两个较高激发能级 $2p^5 4s$ 和 $2p^5 5s$ 与两个较低激发能级 $2p^5 3p$ 和 $2p^5 4p$ 之间就分别可以实现粒子数反转分布。由此可知，氦-氖激光器是借助于辅助物质氦气的原子将气体放电电流输入的能量传递给工作物质氖气的原子，将氖气激活。

氖原子的更低激发能级 $2p^5 3s$ 是一个亚稳能级，不可能自它通过电偶极辐射跃迁回到基能级 $2p^{6\,1}S_0$。但是，借助于氖原子与激光器放电毛细管内壁之间的频繁碰撞，氖原子可以发生无辐射跃迁——将能量以热运动方式传递给毛细管壁，而回到基能级。

事实上，氖原子的 $2p^5 4s$ 和 $2p^5 5s$ 能级（以及 $2p^5 3s$ 能级）各由 4 个子能级组成，$2p^5 3p$ 和 $2p^5 4p$ 能级各由 10 个子能级组成（由于 $2p^5$ 组态的项与 $2p^1$ 组态的项相同，故 $2p^5 ns$ 有子能级 ${}^3P_{2,1,0}$ 和 ${}^1P_1$，$2p^5 3p$ 和 $2p^5 4p$ 有子能级 ${}^3D_{3,2,1}$、${}^3P_{2,1,0}$、${}^3S_1$、${}^1D_2$、${}^1P_1$ 和 ${}^1S_0$）。氦-氖激光器的激光跃迁发生在氖原子的粒子数已反转分布的不同激发能级之间。据报导，在适当的气体放电条件下，在氖原子的 $2p^5 5s$—$2p^5 4p$、$2p^5 5s$—$2p^5 3p$ 以及 $2p^5 4s$—$2p^5 3p$ 中的诸多对子能级之间已获得上百条激光谱线。其中最重要的有三条：

氖原子　$2p^5 5s$—$2p^5 4p$ 中，$\lambda = 3.3913\mu m$，远红外；

$2p^5 5s$—$2p^5 3p$ 中，$\lambda = 0.6328\mu m$，红色；

$2p^5 4s$—$2p^5 3p$ 中，$\lambda = 1.1523\mu m$，近红外。

氦-氖激光器氖原子四能级系统以产生 $\lambda = 0.6328\mu m$ 这一条激光谱线为例系指 $2p^5 5s$—$2p^5 3p$—$2p^5 3s$—$2p^6$ 这四个能级，在其中 $2p^5 5s$ 与 $2p^5 3p$ 两个能级之间实现粒子数反转分布。

激光器的光学谐振腔由一对反射镜组成。它的作用是多方面的。其中主要的一个作用是对激活的工作物质所产生的光放大加以光学正反馈，使得在激光器内形成很强的持续光振荡。但是光强不会无限度地增大，当光振荡达到光强不变的稳定状态后，激光器就作为一个光振荡器（一个光源），输出高强度的激光束。

现今,激光束的单色性已达 $\Delta\upsilon \lesssim 10$ 赫兹,即在可见光区域相对线宽 $\frac{\Delta\upsilon}{\upsilon} \lesssim 10^{-15}$。出射的平行性仅受出射窗口衍射的限制,可以射出极远仍不散开。连续输出功率可达 10^4 瓦,脉冲输出功率达 10^{13} 瓦。脉冲可压缩在 $\lesssim 10^{-13}$ 秒的极短时间内。

激光器的种类现已繁多。比较基本的有原子气体激光器(如氦-氖激光器),分子气体激光器(如二氧化碳激光器),离子气体激光器(如氩离子激光器);有固体激光器(如红宝石、掺钕钇铝石榴石、钕玻璃激光器),半导体激光器(如砷化镓激光器);有染料激光器,无机液体激光器。还有化学激光器(如氟化氢化学激光器),气动激光器(如二氧化碳气动激光器)以及自由电子激光器等。此外,又有一些新型的激光器(如孤子激光器等)。这里不作赘述。

习　题

10-1　带电荷 q 的粒子在一维无限深方势阱($0 \leqslant x \leqslant a$)中运动,在光的照射下发生跃迁。

(1)求电偶极辐射跃迁选择定则;

(2)设粒子原来处于基态,若入射光的能谱密度为 $I(\omega)$,求粒子跃迁到激发态的跃迁速率。

答:(1)$\Delta n \equiv n' - n = 2k-1$,　$k=1,2,3,\cdots$

$$(2)w_{2k1} = \frac{256a^2}{3\pi^2\hbar^2}\frac{4k^2}{(4k^2-1)^4}I(\omega_{2k1}),\quad k=1,2,3,\cdots,$$

式中 $\omega_{2k1} = \frac{E_{2k}-E_1}{\hbar} = \frac{\pi^2\hbar}{2\mu a^2}(4k^2-1)$

10-2　带电荷 q 的一维谐振子在光的照射下发生跃迁。

(1)求电偶极辐射跃迁选择定则;

(2)设振子原来处于基态,若入射光的能谱密度为 $I(\omega)$,求振子跃迁到第一激发态的跃迁速率。

答:(1)$\Delta n \equiv n' - n = \pm 1$

$$(2)w_{10} = \frac{2\pi^2 q^2}{3\mu\hbar\omega_0}I(\omega_0),$$ ω_0 为振子自然频率。

10-3　带电荷 q 的一维谐振子(自然频率为 ω_0)$t \to -\infty$ 时刻处于基态,置于均匀而与时间相关的弱电场中,电场方向沿振动方向,微扰作用为

(1)$\hat{H}'(t)=-q\varepsilon_0 x e^{-|t|/\tau}$，

(2)$\hat{H}'(t)=-q\varepsilon_0 x e^{-(t/\tau)^2}$，

求$t\to+\infty$时跃迁到第一激发态的几率。讨论含时微扰论适用的条件。

答：$P=\int_{-\infty}^{\infty}\varepsilon(t)e^{i\omega_0 t}dt$

(1)$P=\frac{2\tau\varepsilon_0}{1+\omega_0^2\tau^2}$，　(2)$P=\sqrt{\pi}\,\tau\varepsilon_0 e^{-\omega_0^2\tau^2/4}$，

含时微扰论的适用条件为：$\frac{q\varepsilon_0}{\alpha}\ll\hbar\omega_0$，　$\alpha=\sqrt{\frac{\mu\omega_0}{\hbar}}$

10-4　粒子在一维δ势阱$V(x)=-\alpha\delta(x)$中运动处于基态。从$t\geqslant 0$起受到微扰作用$\hat{H}'(t)=-Ax\sin\omega t$，式中$A$为正值小量。求粒子跃迁到自由定态$\psi_p(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{ipx/\hbar}$的跃迁速率。

答：$p=\pm\sqrt{2m(\hbar\omega+E_0)}$，　$E_0=-\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2}$，

$$w=\frac{2\hbar A^2|E_0|^{3/2}\sqrt{\hbar\omega-|E_0|}}{m(\hbar\omega)^4}$$

10-5　应用能量-时间测不准关系，估算：

(1)正负电子对能够发生湮没的最远距离；

(2)核力力程，设核子之间的核力作用通过吞吐π介子而传递，已知π介子质量$m_\pi\simeq 270m_e$；

(3)有一种不稳定粒子能自发蜕变，已知蜕变的平均寿命为τ，求这种粒子质量的不确定范围。

答：(1)4×10^{-13}米，(2)1.4×10^{-15}米，(3)$\frac{\hbar c^2}{\tau}$

10-6　基态氢原子从$t=0$时刻起处于均匀但与时间有关的电场$\varepsilon=\varepsilon_0 e^{-t/\tau}$中。求经过长时间后，跃迁到第一激发态的几率。

答：取ε_0方向为极轴方向。只有矩阵元$\langle 210|r\cos\theta|100\rangle$不等于零。

$$P_{210,100}(\infty)=\frac{2^{15}}{3^{10}}\frac{(e\varepsilon_0 a_0)^2}{(E_2-E_1)^2+(\hbar/\tau)^2}$$

10-7　基态氢原子受到脉冲电场$\varepsilon(t)=\varepsilon_0\delta(t)$的作用($\varepsilon_0$为常量)。

(1)应用微扰论计算氢原子跃迁到各激发态的总几率，以及仍然停留在基态的几率；

(2)精确求解氢原子仍然停留在基态的几率。

答：取ε_0的方向为极轴方向。

(1)氢原子跃迁到诸 E_n 能级的总几率为

$$\sum_n P_n=\left(\frac{e\varepsilon_0}{\hbar}\right)^2\sum_n |<n10|100>|^2=\left(\frac{e\varepsilon_0}{\hbar}\right)^2 a_0{}^2,$$

仍然停留在基态的几率为 $1-\left(\frac{e\varepsilon_0 a_0}{\hbar}\right)^2$，$a_0$ 为玻尔半径；

(2)$P_1=\left(1+\frac{e^2\varepsilon_0{}^2a_0^2}{4\hbar^2}\right)^{-4}$，

当 ε_0 很弱，则

$$P_1\simeq 1-\left(\frac{e\varepsilon_0 a_0}{\hbar}\right)^2$$

10-8 氢原子置于均匀但与时间有关的电场 $\varepsilon(t)=\frac{\varepsilon_0}{1+(t/\tau)^2}$ 中，电场力的冲量 P_0 是给定的。设 $t\to-\infty$ 时刻氢原子处于基态，求 t 从 $-\infty\longrightarrow+\infty$ 期间跃迁到第一激发态的几率。

答：电场力的冲量 $P_0=\int_{-\infty}^{\infty}F(t)\mathrm{d}t=e\varepsilon_0\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}t}{1+(t/\tau)^2}=e\varepsilon_0\pi\tau$，即有条件 $e\varepsilon_0\tau=\frac{P_0}{\pi}$。

微扰作用 $\hat{H}'(t)=\frac{e\varepsilon_0 r\cos\theta}{1+(t/\tau)^2}$，式中已取 ε_0 方向为极轴方向。跃迁几率 $P_{21}(\infty)=\frac{1}{\hbar^2}\left|\int_{-\infty}^{\infty}H'_{21}(t)\mathrm{e}^{i\omega_{21}t}\mathrm{d}t\right|^2$，式中 $\omega_{21}=\frac{E_2^0-E_1^0}{\hbar}$。因为矩阵元 $<2lm|r\cos\theta|100>$ 中只有 $<210|r\cos\theta|100>=\frac{2^7\sqrt{2}}{3^5}a_0$ 不等于零，得

$$P_{21}(\infty)=\frac{2^{15}a_0^2e^2\varepsilon_0{}^2}{3^{10}\hbar^2}\pi^2\tau^2\mathrm{e}^{-2\omega_{21}\tau}=\frac{2^{15}a_0^2}{3^{10}\hbar^2}P_0^2\mathrm{e}^{-2\omega_{21}\tau}。$$

由此可知，如果微扰作用的特征时间 τ 很大，则 $P_{21}(\infty)$ 极小，表明微扰作用 $\hat{H}'(t)$ 随时间 t 变化若很平缓，则不会改变体系的状态。这是绝热原理的一个例证。

10-9 计算氢原子光谱赖曼线系的头两条光谱线 $L_{y\alpha}$ 和 $L_{y\beta}$ 的强度比。

提示：记从 m 态$\to k$ 态的自发发射系数为 A_{km}，谱线强度 $I(\omega_{mk})\propto\hbar\omega_{mk}A_{km}$，$A_{km}$ 由式(10.2-33)所示。

答：$I_\alpha/I_\beta=3.18$

10-10 一个电子置于恒定均匀磁场 $\boldsymbol{B}_0=(0,0,B_0)$ 中。只计及自旋运动，体系哈密顿算符为 $\hat{H}_0=\mu_B B_0\hat{\sigma}_z$，设 $t<0$ 时电子自旋态为 $\chi_{-1}=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$，相应能

量为 $E_- = -\mu_B B_0$。从 $t=0$ 时刻起，受到微扰作用 $\hat{H}'(t) = \mu_B B_1(\hat{\sigma}_x \cos\omega t + \hat{\sigma}_y \sin\omega t)$。求 0～$t$ 时间间隔内，电子跃迁到 $\chi_{+1} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ 的几率，再与精确结果作比较。

答：$P_{+1}(t) = \left(\dfrac{\omega_1}{\omega_0 - \omega}\right)^2 \sin^2\left(\dfrac{\omega_0 - \omega}{2} t\right)$，式中 $\omega_0 \equiv \dfrac{2\mu_B B_0}{\hbar}$，$\omega_1 = \dfrac{2\mu_B B_1}{\hbar}$。可与精确结果式(6.3-23)对照。在共振情况下，$\omega = \omega_0$，有 $P_{+1}(t) = \dfrac{\omega_1^2 t^2}{4}$。精确结果由式(6.3-26)知为 $P_{+1}(t) = \sin^2\left(\dfrac{\omega_1 t}{2}\right)$。对照可知，含时微扰论适用条件是 $\omega_1 t \ll 1$：外磁场 B_1 很弱和微扰作用时间 t 很短。

第十一章　散　射

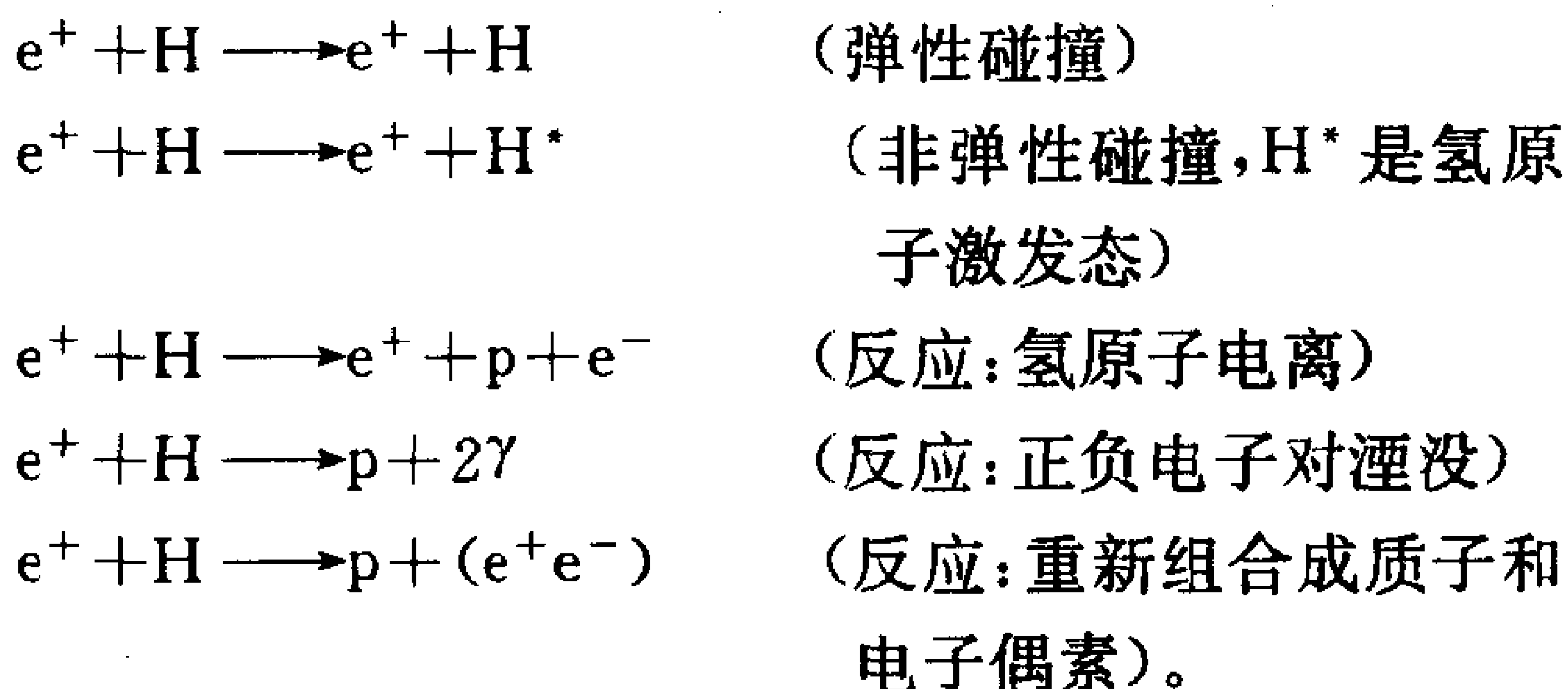
本章论述实物粒子与实物粒子之间(包括实物粒子与原子之间)的碰撞。碰撞现象也称为散射现象。散射的结果用散射截面这个物理量来表述。将理论计算结果与实验测量结果作比较,可以探求入射粒子与靶粒子之间的相互作用以及它们的内部结构。在1.3-2和1.3-3两段中所述卢瑟福的α粒子散射和1.5-3段中所述夫兰克-赫兹的电子与汞原子碰撞实验就是两个典型的实例。另外还有很多著名的散射实例,如:1919年卢瑟福的核反应实验${}_2^4He+{}_7^{14}N\longrightarrow{}_1^1H+{}_8^{17}O$,它第一次确证原子核有结构;1938～1939年哈恩(O. Hahn)和史特拉斯曼(F. Strassmann)的中子轰击铀核实验,首次发现核裂变现象;1967年弗里德曼(J. Friedman)、肯德尔(H. Kendall)和泰勒(R. Taylor)的高能电子-质子深度非弹性散射实验,首次证实了核子中夸克的存在,从某种意义上说(实验发现大角度散射的比分意外地大,实验揭示核子内部是带电点状结构),这个实验是卢瑟福的α粒子-原子散射(发现原子核)实验在物质结构新一个层次上的重演。

本章限于讨论入射粒子与靶粒子之间的相互作用仅是位势作用的情况。第一节引入散射截面的概念;第二节和第三节分别按散射的定态描述方式和时间相关描述方式,讨论位势散射的散射截面;第四节介绍全同粒子的位势散射,散射体系的波函数要具有全同入射粒子和靶粒子之间的交换对称性。

§ 11.1 碰撞过程;散射截面

碰撞现象包括一个基本粒子与一个原子体系之间的碰撞、一个基本粒子与另一个基本粒子之间以及一个原子体系与另一个原子体系之间的碰撞等。

两个粒子 A 和 B 在碰撞前后,若它们的内部结构和状态都没有改变,记为 $A+B\longrightarrow A+B$,就称为弹性碰撞(或弹性散射);若它们或它们之一的内部状态发生了改变,记为 $A+B\longrightarrow A+B'$(或 $A'+B$、$A'+B'$),则称为非弹性碰撞(或非弹性散射)。此外,如果一个复合体系($A+B$)分裂成两个不同于 A 和 B 的粒子 C 和 D,即 $A+B\longrightarrow C+D$,或者分裂成多于两个粒子,即 $A+B\longrightarrow C_1+C_2+\cdots+C_n$,这样的碰撞过程称为反应;复合本身也是一种碰撞过程。作为例子,考虑一个正电子入射基态氢原子,设正电子入射能量超过氢原子的电离能阈值,可能发生的碰撞过程有



$e^++H\longrightarrow e^++H$　　(弹性碰撞)

$e^++H\longrightarrow e^++H^*$　　(非弹性碰撞,H^* 是氢原子激发态)

$e^++H\longrightarrow e^++p+e^-$　　(反应:氢原子电离)

$e^++H\longrightarrow p+2\gamma$　　(反应:正负电子对湮没)

$e^++H\longrightarrow p+(e^+e^-)$　　(反应:重新组合成质子和电子偶素)。

11.1-1　散射截面

碰撞或说散射的结果用散射截面这个物理量来表述。设有一束粒子从无限远处沿 z 轴入射一个靶粒子,如图 11.1-1 所示。记入射粒子束的粒子流密度(单位时间内通过垂直于入射方向单位面积的粒子数)为 N,又记入射粒子束与靶粒子碰撞后单位时间内散射到(θ,φ)方向(以 z 轴为极轴)立体角元 $d\Omega$ 中的粒子数为

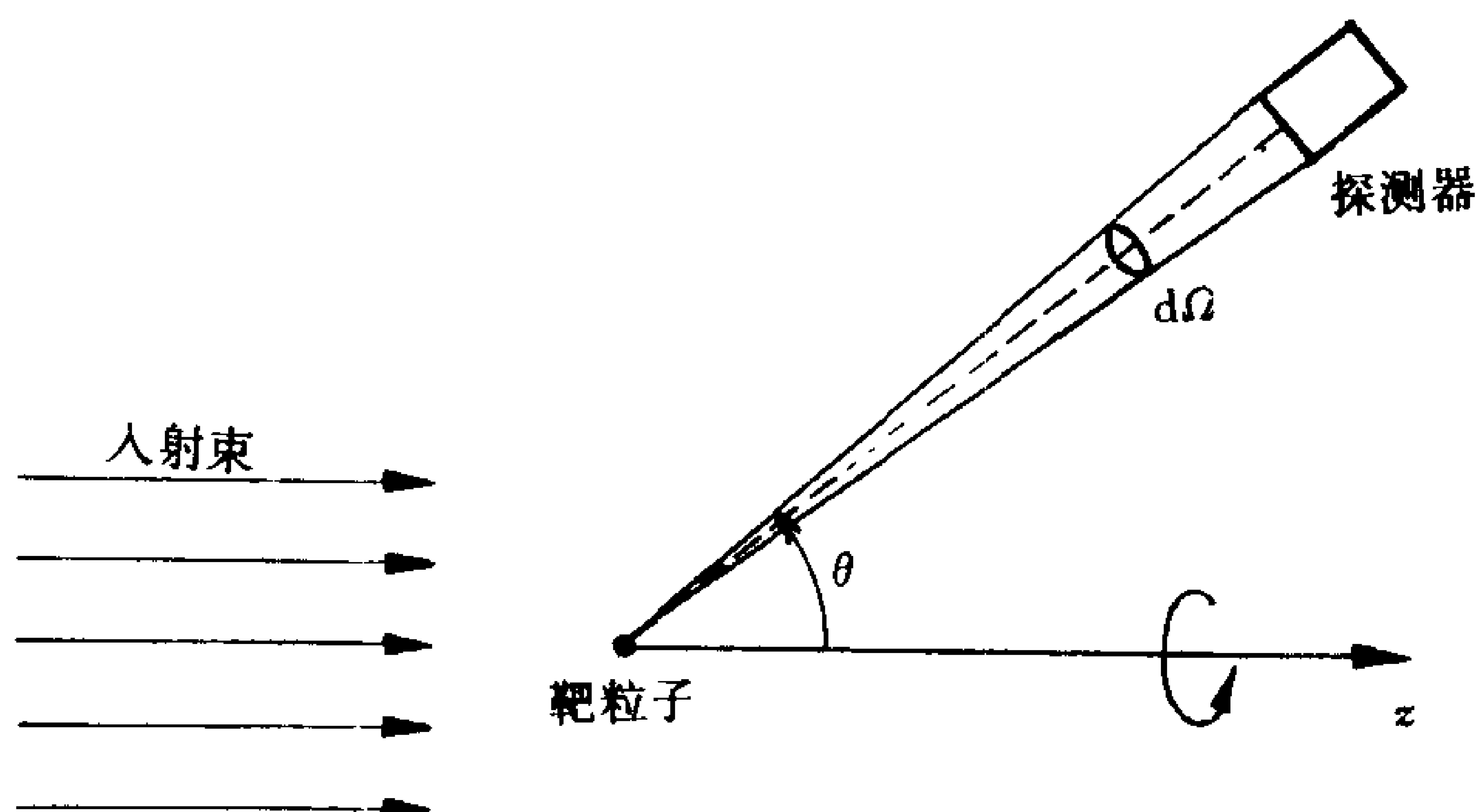


图 11.1-1　粒子束沿 z 轴入射一个靶粒子

$\mathrm{d}n$。有 $\mathrm{d}n$ 正比于 N 和 $\mathrm{d}\Omega$，写成

$$\mathrm{d}n=\sigma(\theta,\varphi)N\mathrm{d}\Omega \tag{11.1-1}$$

比例系数

$$\sigma(\theta,\varphi)=\frac{1}{N}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\Omega} \tag{11.1-2}$$

称为微分散射截面，它表示当单位时间内通过垂直于入射方向单位面积有一个粒子入射，与靶粒子碰撞后在单位时间内散射到(θ, φ)方向单位立体角中的粒子数。它是方位角(θ,φ)的函数。它具有面积的量纲，由式(11.1-2)知单位时间内通过垂直于入射方向面积为 $\sigma(\theta,\varphi)\mathrm{d}\Omega$ 的横截面的入射粒子数即等于上述散射粒子数 $\mathrm{d}n$。微分散射截面 $\sigma(\theta,\varphi)$ 给出散射粒子数的角分布，它与入射粒子的动能以及入射粒子与靶粒子之间的相互作用等因素有关。

再定义总散射截面，为

$$\sigma_{总}=\int\sigma(\theta,\varphi)\mathrm{d}\Omega \tag{11.1-3}$$

其几何意义是，单位时间内通过垂直于入射方向面积为 $\sigma_{总}$ 的横截面的入射粒子数等于单位时间内被散射的粒子总数(不论散射方向如何)。

11.1-2 从质心坐标系变换到实验室坐标系

碰撞是二体问题。以下，理论上计算微分散射截面都是在质心坐标系（固定在两粒子的质心上的坐标系）中进行的，因为在质心坐标系中二粒子碰撞问题可以归结为单体散射问题而使计算较为简单（参见§4.2中的4.2-1段）。但是，实验上测量微分散射截面总是在实验室坐标系（固定在实验室中的坐标系）中进行的。为了使理论计算结果能与实验测量结果作比较，必须将理论计算得到的质心坐标系中的微分散射截面 $\sigma(\theta,\varphi)$ 变换为实验室坐标系中的微分散射截面 $\sigma(\theta_0,\varphi_0)$。这里，且先给出这个变换关系，分两步说明。

如图11.1-2(*a*)和(*b*)所示。记入射粒子和靶粒子的质量分别为 m_1 和 m_2。又记在实验室坐标系中，碰撞前入射粒子的速度为

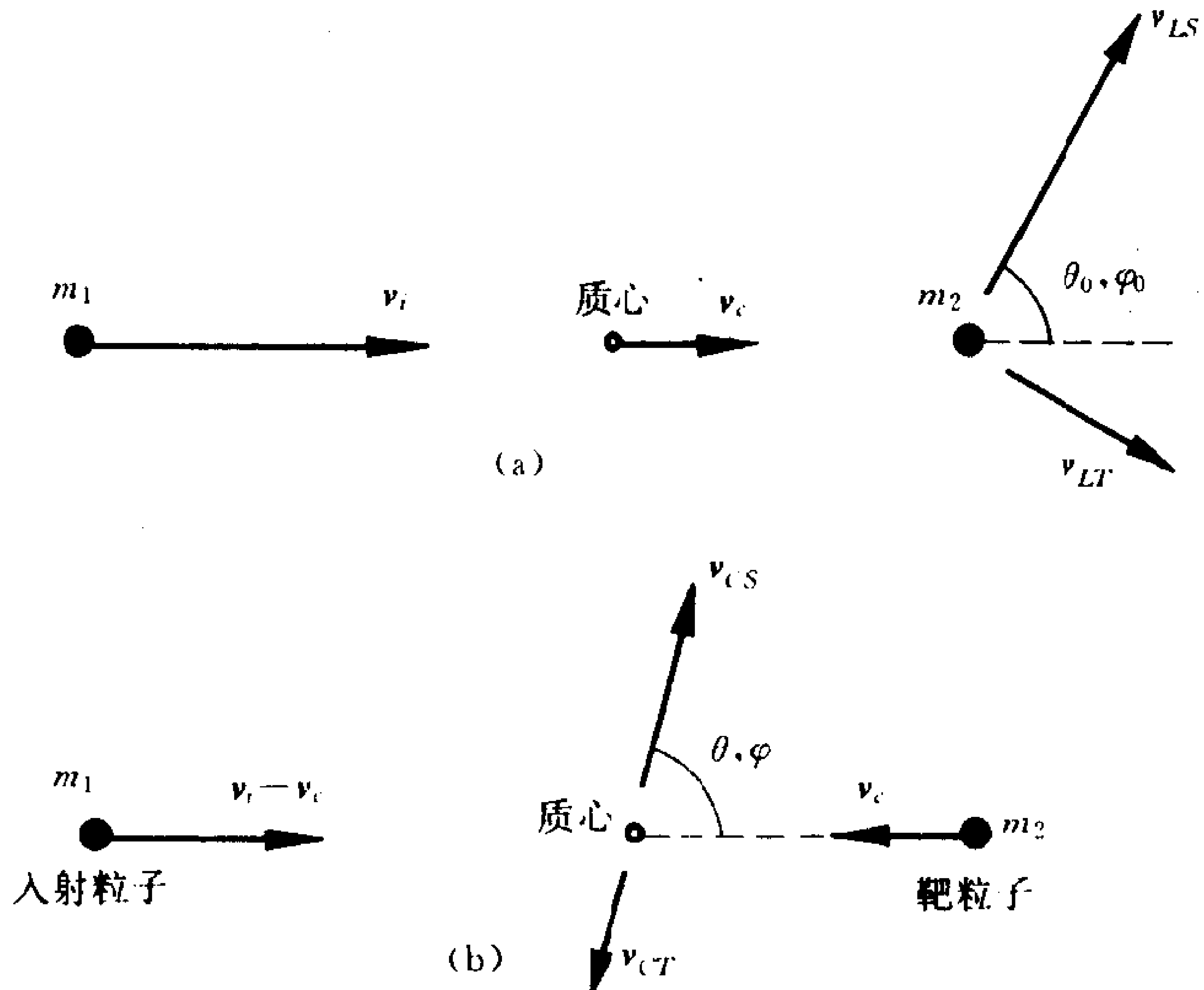


图11.1-2 分析散射过程的两个坐标系
(*a*)实验室坐标系 (*b*)质心坐标系

v_i、靶粒子静止、散射体系质心的速度为 v_c，碰撞后散射粒子的速度

为 v_{LS}；记在质心坐标系中，碰撞后散射粒子的速度和靶粒子的反冲速度分别为 v_{CS} 和 v_{CT}。第一步，由于散射粒子的速度有关系式

$$\boldsymbol{v}_{LS}=\boldsymbol{v}_{CS}+\boldsymbol{v}_c$$

即

$$\left.\begin{aligned} v_{LS}\cos\theta_0&=v_{CS}\cos\theta+v_c \\ v_{LS}\sin\theta_0&=v_{CS}\sin\theta \end{aligned}\right\}$$

得

$$\tan\theta_0=\frac{\sin\theta}{\cos\theta+\dfrac{v_c}{v_{CS}}} \tag{11.1-4}$$

又由散射体系在质心坐标系中的能量守恒和动量守恒表示式

$$\frac{1}{2}m_1v_{CS}^2+\frac{1}{2}m_2v_{CT}^2=\frac{1}{2}\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}v_i^2$$

和

$$m_1v_{CS}-m_2v_{CT}=0$$

解得 $v_{CS}=\dfrac{m_2}{m_1+m_2}v_i$，再注意到 $v_c=\dfrac{m_1}{m_1+m_2}v_i$，有 $\dfrac{v_c}{v_{CS}}=\dfrac{m_1}{m_2}$；因而式(11.1-4)写成

$$\tan\theta_0=\frac{\sin\theta}{\cos\theta+\gamma},\qquad \gamma=\frac{m_1}{m_2} \tag{11.1-5}$$

显然

$$\varphi_0=\varphi \tag{11.1-6}$$

上面两式就是实验室坐标系方位角(θ_0,φ_0)和质心坐标系方位角(θ,φ)之间的关系式。特别地，当 $\gamma\simeq0$，则 $\theta_0\simeq\theta$；若 $\gamma=1$，则 $\theta_0=\dfrac{\theta}{2}$。

第二步，由微分散射截面的定义式(11.1-2)知，实验室坐标系中单位时间内散射到立体角元 $d\Omega_0=\sin\theta_0d\theta_0d\varphi_0$ 中的粒子数与质心坐标系中单位时间内散射到立体角元 $d\Omega=\sin\theta d\theta d\varphi$ 中的粒子数是相同的，即

$$\sigma(\theta_0,\varphi_0)\sin\theta_0d\theta_0d\varphi_0=\sigma(\theta,\varphi)\sin\theta d\theta d\varphi \tag{11.1-7}$$

再利用式(11.1-5)，有

$$\sin\theta_0 d\theta_0=\frac{|1+\gamma\cos\theta|}{(1+\gamma^2+2\gamma\cos\theta)^{3/2}}\sin\theta d\theta \qquad (11.1\text{-}8)$$

利用式(11.1-6)，有

$$d\varphi_0=d\varphi \qquad (11.1\text{-}9)$$

于是得到实验室坐标系中微分散射截面$\sigma(\theta_0,\varphi_0)$与质心坐标系中微分散射截面$\sigma(\theta,\varphi)$之间的关系式为

$$\sigma(\theta_0,\varphi_0)=\frac{(1+\gamma^2+2\gamma\cos\theta)^{3/2}}{|1+\gamma\cos\theta|}\sigma(\theta,\varphi) \qquad (11.1\text{-}10)$$

特别地，当$\gamma\simeq 0$，则$\sigma(\theta_0,\varphi_0)\simeq\sigma(\theta,\varphi)$；若$\gamma=1$，则$\sigma(\theta_0,\varphi_0)=4\cos(\frac{\theta}{2})\sigma(\theta,\varphi)$。

显然，两个坐标系中的总散射截面相等，即

$$\sigma_{L总}=\sigma_{C总} \qquad (11.1\text{-}11)$$

以下的讨论限于入射粒子与靶粒子之间的相互作用是位势作用，势能$V(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)$仅与两个粒子的空间坐标$\boldsymbol{r}_1$和$\boldsymbol{r}_2$之差有关。讨论采用坐标$\hat{\boldsymbol{r}}$表象。在质心坐标系中，引入入射粒子与靶粒子的相对坐标$\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2$，两粒子之间的碰撞问题就化为一个质量为折合质量$\mu=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}$的入射粒子被势场$V(\boldsymbol{r})$散射问题。这属于弹性散射。讨论的目的在于求得质心坐标系中位势散射的散射截面。

§11.2 势散射的定态描述；中心场散射与分波法

11.2-1 定态描述，散射振幅与散射截面

在质心坐标系中，设想粒子在$t\longrightarrow-\infty$时开始沿z轴方向对势场$V(\boldsymbol{r})$入射，再在$t\longrightarrow+\infty$时离开势场到$|\boldsymbol{r}|\longrightarrow\infty$处，散

射势场与时间无关，故散射体系的能量是确定的，体系处于定态，定态波函数满足相应的定态薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\right]\psi_k(\boldsymbol{r})=E_k\psi_k(\boldsymbol{r}) \qquad (11.2\text{-}1)$$

方程中，E_k 是散射体系的能量。设粒子入射的初始动量为 $\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k}$，其中 $\boldsymbol{k}$ 是入射粒子的初始波矢（方向沿 z 轴），则

$$E_k=\frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu}=\frac{\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2\mu}>0 \qquad (11.2\text{-}2)$$

它是给定的，并且在$(0,\infty)$区间内连续可变。物理上要求散射势场 $V(\boldsymbol{r})\xrightarrow[|\boldsymbol{r}|\to\infty]{}0$（严格地说，应当比库仑势场$\sim\frac{1}{r}$在$|\boldsymbol{r}|\to\infty$处更快地趋于零），因而方程解的边界条件与束缚体系的不同，散射体系的定态波函数 $\psi_k(r)$ 在 $|\boldsymbol{r}|\to\infty$处的渐近形式应当是

$$\psi_k(\boldsymbol{r})\xrightarrow[|\boldsymbol{r}|\to\infty]{}A\left[e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}+f(\theta,\varphi)\frac{e^{ikr}}{r}\right] \qquad (11.2\text{-}3)$$

为沿 z 轴方向入射的平面波与由散射中心向外传播的散射球面波的线性叠加。由于势散射是弹性散射，散射球面波的波矢值等于入射平面波波矢的值$|\boldsymbol{k}|$。式中 $f(\theta,\varphi)$ 是散射球面波的波幅，仅与方位角(θ,φ)有关而与径向坐标 r 无关。在以下的讨论中取 $A=1$，因为问题是要探求微分散射截面，而它与入射粒子束的实际粒子数密度大小无关；事实上由下面推导微分散射截面 $\sigma(\theta,\varphi)$ 式(11.2-6)的过程中可以看出 A 被消去（不在式中出现）。

按照微分散射截面 $\sigma(\theta,\varphi)$ 的定义式(11.1-2)，对于一个入射粒子来说，$\sigma(\theta,\varphi)$ 表示当入射几率流密度的大小 $j_i=1$，这个入射粒子与靶粒子碰撞后，在单位时间内粒子散射到(θ,φ)方向单位立体角中的几率。由于入射波

$$\psi_i=Ae^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}=Ae^{ikz}$$

故入射几率流密度的方向沿 z 轴，其大小由式(2.3-14)知为

$$j_i=-\frac{i\hbar}{2\mu}\left(\psi_i^*\frac{\partial}{\partial z}\psi_i-\psi_i\frac{\partial}{\partial z}\psi_i^*\right)$$

$$= |A|^2 \frac{\hbar k}{\mu} \tag{11.2-4}$$

而散射波

$$\psi_s = Af(\theta,\varphi)\frac{e^{ikr}}{r}$$

故沿径向向外的散射几率流密度的大小为

$$j_s = -\frac{i\hbar}{2\mu}\left(\psi_s^* \frac{\partial}{\partial r}\psi_s - \psi_s \frac{\partial}{\partial r}\psi_s^*\right)$$

$$= |A|^2 \frac{\hbar k}{\mu} \frac{|f(\theta,\varphi)|^2}{r^2} \tag{11.2-5}$$

粒子被势场散射后，单位时间内在(θ,φ)方向立体角元$d\Omega=\frac{dS}{r^2}$中出现的几率为$j_s dS$，因而得到势散射微分散射截面

$$\sigma(\theta,\varphi) = \frac{1}{j_i}\frac{j_s dS}{d\Omega} = |f(\theta,\varphi)|^2 \tag{11.2-6}$$

于是，式(11.2-3)中，向外传播的散射球面波的波幅又称为散射振幅。可知，讨论势散射问题，按定态描述欲求微分散射截面$\sigma(\theta,\varphi)$，归结为须求得散射振幅$f(\theta,\varphi)$。

在1.3-2段中曾经应用经典力学推导过α粒子被库仑势场散射的卢瑟福微分散射截面公式式(1.3-10)。推导过程中引入了瞄准距离b的概念，并且由式(1.3-10)和式(1.3-7)可知微分散射截面$\sigma(\theta)=-\frac{b}{\sin\theta}\frac{db}{d\theta}$。由此，可以引出经典力学处理势散射问题的适用条件。为简明计，讨论一个质量为μ、初速度为v的粒子入射半径为a的球势。一方面，经典力学要求$db\ll a$，另一方面，由粒子角动量$L=\mu vb$有$db=\frac{dL}{\mu v}\sim\frac{\hbar}{\mu v}$。综合这两方面可知，仅当粒子的动量$p=\mu v\gg\frac{\hbar}{a}$，即粒子入射的德布罗意波波长$\lambda\ll$散射势场的力程$a$，经典力学处理势散射问题才是适用的。

11.2-2　中心势场中的散射，分波法

讨论散射势场是中心势场，即$V(r)$仅与径向坐标r有关的情

况。下面介绍分波法以求散射振幅和散射截面。

将散射体系的定态薛定谔方程式(11.2-1)写成

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(r)]\psi_k(\boldsymbol{r})=\frac{\hbar^2k^2}{2\mu}\psi_k(\boldsymbol{r}) \qquad (11.2\text{-}7)$$

方程的特解取用球极坐标系,写为

$$\psi_k(\boldsymbol{r})=R_{kl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi) \qquad (11.2\text{-}8)$$

式中,径向函数 $R_{kl}(r)$ 满足径向方程

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}[r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}R_{kl}(r)]+[k^2-\frac{2\mu}{\hbar^2}V(r)-\frac{l(l+1)}{r^2}]R_{kl}(r)=0 \qquad (11.2\text{-}9)$$

对照式(4.1-11),记

$$R_{kl}(r)=\frac{u_l(k,r)}{r} \qquad (11.2\text{-}10)$$

和

$$\frac{2\mu}{\hbar^2}V(r)=U(r) \qquad (11.2\text{-}11)$$

则函数 $u_l(k,r)$ 满足方程

$$\frac{\mathrm{d}^2u_l(k,r)}{\mathrm{d}r^2}+[k^2-U(r)-\frac{l(l+1)}{r^2}]u_l(k,r)=0 \qquad (11.2\text{-}12)$$

对照式(4.1-13)可知,在式(11.2-8)中,角向函数 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 的磁量子数 m 只取 0 一个值。这是因为,粒子在中心势场中运动轨道角动量 $\hat{L}_z$ 守恒,而粒子在入射初始的状态是沿 z 轴的平面波动状态 $\psi_i=\mathrm{e}^{ikz}$,它是 $\hat{L}_z$ 的相应于本征值 $m\hbar=0$ 的本征态(不是角动量平方算符 $\hat{L}^2$ 的本征态)。事实上,已设粒子沿 z 轴方向入射,现在将 z 轴取为球极坐标系的极轴,由于散射势场中心对称,故体系的定态波函数 $\psi_k(r,\theta)$ 以及散射振幅 $f(\theta)$ 和散射截面 $\sigma(\theta)$ 均相对于极轴旋转对称,即与角 φ 无关,这也表明 $m=0$。于是,散射体系的定态薛定谔方程式(11.2-7)的相应于给定能量 $E_k=\frac{\hbar^2k^2}{2\mu}$ 的定态一般解为诸特解的叠加,写成

$$\psi_k(r,\theta)=\sum_{l=0}^{\infty}R_{kl}(r)\mathrm{P}_l(\cos\theta)=\sum_{l=0}^{\infty}\frac{u_l(k,r)}{r}\mathrm{P}_l(\cos\theta)$$

(11.2-13)

式中 $\mathrm{P}_l(\cos\theta)=Y_{l0}(\theta,\varphi)$是勒让德多项式。可以将 $\psi_k(r,\theta)$写为

$$\psi_k(r,\theta)=\sum_{l=0}^{\infty}\psi_{kl}(r,\theta) \qquad (11.2\text{-}14)$$

式中

$$\psi_{kl}(r,\theta)=R_{kl}(r)\mathrm{P}_l(\cos\theta)=\frac{u_l(k,r)}{r}\mathrm{P}_l(\cos\theta) \quad (11.2\text{-}15)$$

称为散射体系定态 $\psi_k(r,\theta)$的第 l 分波的波函数。人们常将 $l=0$, 1,2…等的分波分别称为 s 分波、p 分波、d 分波…等。

由散射边界条件式(11.2-3)看出,为了求得散射振幅 $f(\theta)$, 必须求出定态波函数 $\psi_k(r,\theta)$式(11.2-13)在 $r\to\infty$处的满足散射边界条件的渐近式。这实际上必须首先按给定的散射势场 $V(r)$精确求解径向方程式(11.2-9)或式(11.2-12),将具体所得各个分波($l=0,1,2,\cdots,\infty$)的径向函数 $R_{kl}(r)$或 $u_l(k,r)$代回 $\psi_k(r,\theta)$式(11.2-13),再取 $\psi_k(r,\theta)$在 $r\to\infty$处的渐近形式。然后,与散射边界条件式(11.2-3)作比较。分波法给出进行上述比较以求得散射振幅 $f(\theta)$的一个具体途径。

对于任一中心散射势场 $V(r)$来说,注意到有 $V(r)\xrightarrow[r\to\infty]{}0$,方程式(11.2-12)在 $r\to\infty$处的渐近形式是

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}u_l(k,r)+k^2u_l(k,r)=0$$

其解是

$$u_l(k,r)=A_l'\sin(kr+\delta_l')\overset{\text{记为}}{=\!=\!=}\frac{A_l}{k}\sin\left(kr-\frac{l\pi}{2}+\delta_l\right)$$

表明径向函数 $R_{kl}(r)$在 $r\to\infty$处有一般性的渐近形式

$$R_{kl}(r)\xrightarrow[r\to\infty]{}A_l\frac{\sin\left(kr-\dfrac{l\pi}{2}+\delta_l\right)}{kr} \qquad (11.2\text{-}16)$$

于是得到散射体系的定态波函数$\psi_k(r,\theta)$式(11.2-13)在$r\to\infty$处的一般性渐近形式为

$$\psi_k(r,\theta)\xrightarrow[r\to\infty]{}\sum_{l=0}^{\infty}A_l\frac{\sin\left(kr-\frac{l\pi}{2}+\delta_l\right)}{kr}\mathrm{P}_l(\cos\theta)\quad(11.2\text{-}17)$$

其第l分波的波函数$\psi_{kl}(r,\theta)$式(11.2-15)在无限远处的渐近形式是

$$\psi_{kl}(r,\theta)\xrightarrow[r\to\infty]{}A_l\frac{\sin\left(kr-\frac{l\pi}{2}+\delta_l\right)}{kr}\mathrm{P}_l(\cos\theta)\quad(11.2\text{-}18)$$

另一方面，定态波函数$\psi_k(r,\theta)$在$r\to\infty$处的渐近形式又必须满足边界条件式(11.2-3)。在此式中取$A=1$，并且为了便于与式(11.2-17)比较，将入射平面波波函数$\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$也视为诸$l$分波的叠加，即应用数学知识将函数$\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$写成展开式

$$\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}=\mathrm{e}^{ikr\cos\theta}=\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)i^l j_l(kr)\mathrm{P}_l(\cos\theta)\quad(11.2\text{-}19)$$

式中，$j_l(kr)$为球面贝塞尔函数，它在$r\to\infty$处的渐近形式是

$$j_l(kr)=\sqrt{\frac{\pi}{2kr}}\mathrm{J}_{l+1/2}(kr)\xrightarrow[r\to\infty]{}\frac{\sin\left(kr-\frac{l\pi}{2}\right)}{kr}\quad(11.2\text{-}20)$$

代回式(11.2-19)，可知

$$\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\xrightarrow[r\to\infty]{}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)i^l\frac{\sin\left(kr-\frac{l\pi}{2}\right)}{kr}\mathrm{P}_l(\cos\theta)\quad(11.2\text{-}21)$$

将入射平面波$\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$写成

$$\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}=\sum_{l=0}^{\infty}\phi_{kl}(\boldsymbol{r})\quad(11.2\text{-}22)$$

由式(11.2-19)和式(11.2-21)知，平面波的第l分波

$$\phi_{kl}(\boldsymbol{r})=(2l+1)i^l j_l(kr)\mathrm{P}_l(\cos\theta)$$

$$\xrightarrow[r\to\infty]{}(2l+1)i^l\frac{\sin\left(kr-\frac{l\pi}{2}\right)}{kr}\mathrm{P}_l(\cos\theta)\quad(11.2\text{-}23)$$

比较式(11.2-18)和式(11.2-23)看出，粒子受到中心势场$V(r)$散射的前后，体系定态第l分波在$r\to\infty$处的渐近形式都是向外扩展的球面波，但是散射后第l分波的位相相对于散射前的而言有相移δ_l，即中心散射势场使第l分波产生δ_l的相移。

将式(11.2-21)代入散射边界条件式(11.2-3)，再令它等同于式(11.2-17)，有

$$\psi_k(r,\theta)\xrightarrow[r\to\infty]{}\sum_{l=0}^{\infty}A_l\frac{\sin\left(kr-\frac{l\pi}{2}+\delta_l\right)}{kr}\mathrm{P}_l(\cos\theta)$$

$$=\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)i^l\frac{\sin\left(kr-\frac{l\pi}{2}\right)}{kr}\mathrm{P}_l(\cos\theta)+f(\theta)\frac{\mathrm{e}^{ikr}}{r}$$

即

$$\left\{\sum_{l=0}^{\infty}A_l\exp\left[i\left(-\frac{l\pi}{2}+\delta_l\right)\right]\mathrm{P}_l(\cos\theta)\right\}\frac{\mathrm{e}^{ikr}}{2ikr}$$

$$-\left\{\sum_{l=0}^{\infty}A_l\exp\left[-i\left(-\frac{l\pi}{2}+\delta_l\right)\right]\mathrm{P}_l(\cos\theta)\right\}\frac{\mathrm{e}^{-ikr}}{2ikr}$$

$$=\left\{\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)i^l\mathrm{e}^{-il\pi/2}\mathrm{P}_l(\cos\theta)+2kif(\theta)\right\}\frac{\mathrm{e}^{ikr}}{2ikr}$$

$$-\left\{\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)i^l\mathrm{e}^{il\pi/2}\mathrm{P}_l(\cos\theta)\right\}\frac{\mathrm{e}^{-ikr}}{2ikr}$$

式中两边两个独立的球面波函数$\frac{\mathrm{e}^{ikr}}{kr}$和$\frac{\mathrm{e}^{-ikr}}{kr}$前面的系数必须分别相等，得到两个方程：

$$\sum_{l=0}^{\infty}A_l\exp\left[i\left(-\frac{l\pi}{2}+\delta_l\right)\right]\mathrm{P}_l(\cos\theta)$$

$$=\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)i^l\mathrm{e}^{-il\pi/2}\mathrm{P}_l(\cos\theta)+2kif(\theta)$$

和

$$\sum_{l=0}^{\infty}A_l\exp\left[-i\left(-\frac{l\pi}{2}+\delta_l\right)\right]\mathrm{P}_l(\cos\theta)=\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)i^l\mathrm{e}^{il\pi/2}\mathrm{P}_l(\cos\theta)$$

再利用勒让德多项式 $P_l(\cos\theta)$ 的正交归一化表示式

$$\frac{2l+1}{2}\int_0^\pi P_{l'}(\cos\theta)P_l(\cos\theta)\sin\theta d\theta = \delta_{l'l} \qquad (11.2\text{-}24)$$

求解上面两个方程，并注意到 $i^l = e^{il\pi/2}$ 就得到

$$A_l = (2l+1)i^l e^{i\delta_l} \qquad (11.2\text{-}25)$$

和散射振幅

$$f(\theta) = \frac{1}{k}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)e^{i\delta_l}\sin\delta_l P_l(\cos\theta) \qquad (11.2\text{-}26)$$

于是，又得到微分散射截面和总散射截面分别为

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2 = \frac{1}{k^2}\left|\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)e^{i\delta_l}\sin\delta_l P_l(\cos\theta)\right|^2 \qquad (11.2\text{-}27)$$

$$\begin{aligned}
\sigma_{总} &= \int\sigma(\theta)d\Omega = 2\pi\int_0^\pi\sigma(\theta)\sin\theta d\theta \\
&= \frac{2\pi}{k^2}\sum_{l'=0}^{\infty}\sum_{l=0}^{\infty}(2l'+1)(2l+1)e^{-i\delta_{l'}}e^{i\delta_l}\sin\delta_{l'}\sin\delta_l \\
&\quad \cdot\int_0^\pi P_{l'}(\cos\theta)P_l(\cos\theta)\sin\theta d\theta \\
&= \frac{4\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\sin^2\delta_l \xlongequal{记为} \sum_{l=0}^{\infty}\sigma_l
\end{aligned} \qquad (11.2\text{-}28)$$

其中

$$\sigma_l = \frac{4\pi(2l+1)}{k^2}\sin^2\delta_l \qquad (11.2\text{-}29)$$

称为第 l 分波的总散射截面。

另外，由 $f(\theta)$ 式(11.2-26)，取 $f(\theta=0)$ 的虚数部分，注意到 $P_l(1)=1$，有

$$\mathrm{Im}f(\theta=0) = \frac{1}{k}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\sin^2\delta_l$$

对照 $\sigma_{总}$ 式(11.2-28)，又得到

$$\sigma_{总} = \frac{4\pi}{k}\mathrm{Im}f(0) \qquad (11.2\text{-}30)$$

上式称为光学定理。它在相当普遍的情况(包括非弹性散射情况)下成立。这个定理的物理意义是:在散射中心的阴影区($\theta=0$;即前向散射区域),入射波由于与散射波干涉而使散射振幅有所减弱〔因而 $\mathrm{Im}f(0)>0$〕,即入射几率流密度有所减弱,减弱的量等于向所有方向散射的几率流密度之总和,保证总几率守恒。由此看出,微分散射截面 $\sigma(\theta,\varphi)$式(11.2-6)在 $\theta\simeq0$ 区域是不适用的,因为在这区域内入射波与散射波之间的干涉效应不能忽略。

从以上所述可知:按分波法,由给定的中心散射势场 $V(r)$ 精确求解各个分波($l=0,1,2,\cdots$)的径向方程式(11.2-9)或式(11.2-12),再将方程的解取 $r\to\infty$ 的渐近形式,并且与 $R_{kl}(r)$ 的渐近形式式(11.2-16)对照,具体得到所有分波的相移$\{\delta_l\}$;然后,代入式(11.2-26)、式(11.2-27)和式(11.2-28),就得出散射振幅、微分散射截面和总散射截面。各个分波的相移值有的较大,有的较小;一般地说,相移值较大的分波对散射振幅 $f(\theta)$ 的贡献比较大,反之相移值近似等于零的分波对 $f(\theta)$ 的贡献则可以略去。由于散射势场是中心场,散射体系的 $\hat{H}$、$\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 都是守恒量。散射过程中轨道角动量的平方 $\hat{L}^2$ 守恒使得入射波中的每一 l 分波均是相互独立地散射,散射的总效果是每一个分波独立散射的效果之总和,故有式(11.2-26)~式(11.2-28)成立。这也是“分波法”谓称的由来。

11.2-3 分波法的适用范围

分波法用于中心势场中的散射。散射振幅 $f(\theta)$式(11.2-26)是严格导出的表示式,但是利用式(11.2-26)精确计算散射振幅却是不方便的。只有在一定的适用范围内,式中级数收敛得很快,才只须计算前面几个分波的相移,就可以得到足够精确的结果。

散射体系定态各个分波的相移$\{\delta_l\}$都是由于入射粒子受到散射势场的作用而产生的。准经典地定性地说,粒子总能量守恒,在势场中动能就有变化:若粒子受排斥力而势能为正,则动能变小,德布罗意波长 λ 就会大于初始入射的波长,这等效于分波的位相

出现相移 $\delta<0$；反之，粒子在吸引力场中相移 $\delta>0$。现在要探求的问题是，在什么情况下，哪些分波的相移近于零而对散射振幅 $f(\theta)$ 式(11.2-26)的贡献可以略去不计。

设散射势场 $V(r)$ 的作用范围是在以散射中心为球心而以 a 为半径的球内，$V(r)$ 在 $r>a$ 处的值可略去不计。由式(11.2-19)知，入射平面波第 l 分波的径向函数是球面贝塞尔函数 $j_l(kr)$。根据数学的分析，$j_l(kr)$ 的第一极大值的位置在 $r=\frac{l}{k}$ 附近；并且，当 r 很小时有 $j_l(kr)\underset{r\approx0}{\approx}\frac{(kr)^l}{(2l+1)!!}$，随着 $r\to0$ 很快趋于零，l 愈大 $j_l(kr)$ 趋于零愈快。如图 11.2-1 所示，如果 $j_l(kr)$ 的第一极大值位于散射势场的作用范围以外，即 $\frac{l}{k}>a$，则在势场作用范围内

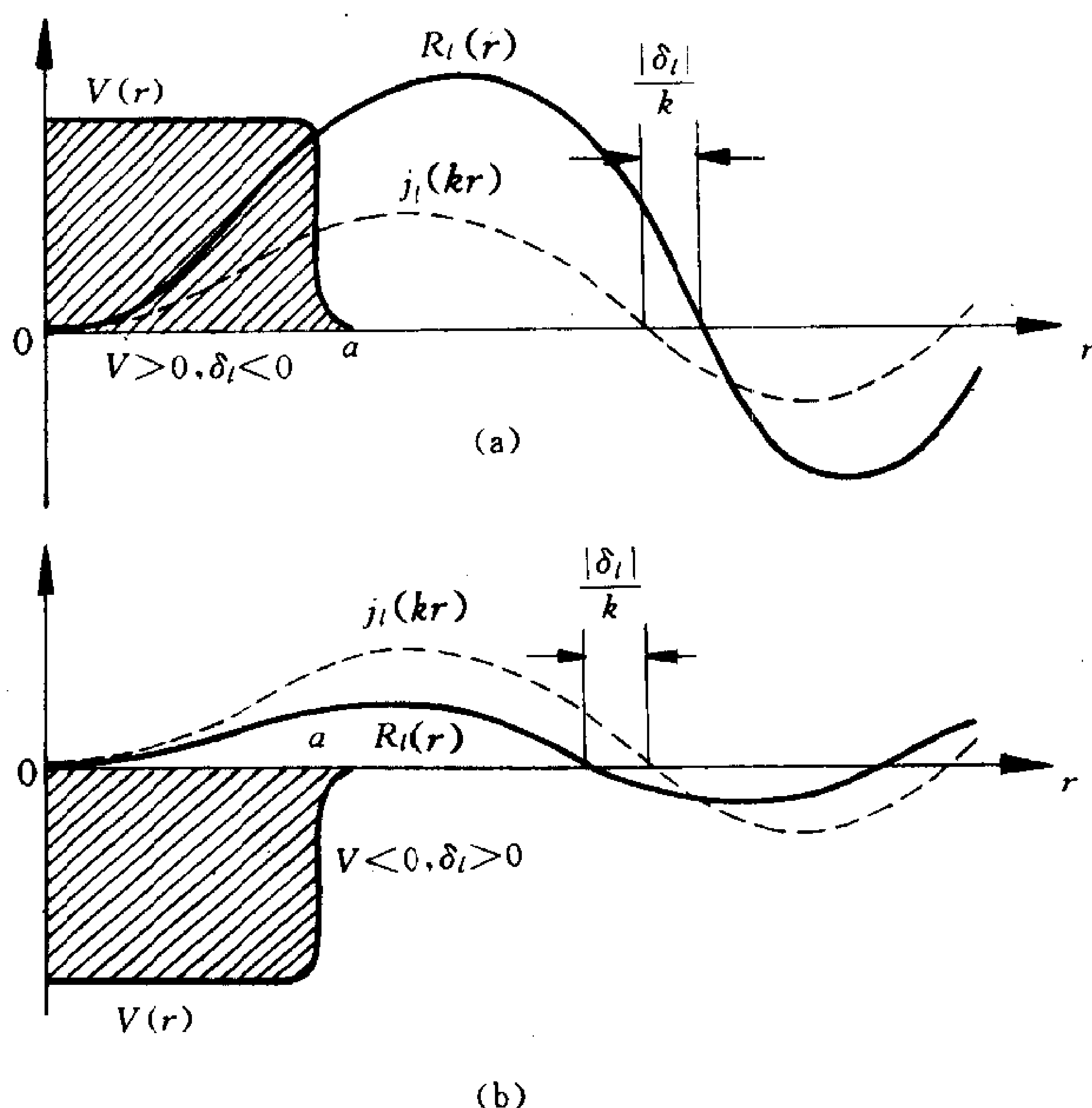


图 11.2-1 (a)排斥势场和(b)吸引势场对入射平面波第 l 分波 $j_l(kr)$ 作用结果的图示

$(r<a)\,j_l(kr)$的值很小，表明第 l 分波受到散射势场的作用很小，所产生的相移 $\delta_l \simeq 0$ 而可以略去不计。因此，散射振 幅 $f(\theta)$ 式(11.2-26)中实际上只须计入 $l=0,1,2,\cdots$ 到 $l \sim ka$ 的诸分波相移的贡献；特别是，若入射波的波矢值 k 小到有 $ka \ll 1$，则只须计及 s 分波相移 δ_0 的贡献，$f(\theta)$ 式(11.2-26)中可只保留 $l=0$ 的那一项。这称为分波近似。因此，分波法在低能散射（入射粒子能量$\dfrac{\hbar^2k^2}{2\mu}$很小）和散射势场力程短的情况下适用。

11.2-4　球方势阱的低能散射；冉绍尔-汤森效应

设散射势场为

$$V(r)=\begin{cases}-V_0<0, & r<a\\ 0, & r>a\end{cases} \tag{11.2-31}$$

只考虑 s 分波。记径向函数

$$R_0(r)=\frac{u_0(r)}{r} \tag{11.2-32}$$

$u_0(r)$满足方程式(11.2-12)，有

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}u_0(r)+\frac{2\mu(E+V_0)}{\hbar^2}u_0(r)=0, \qquad r<a \tag{11.2-33}$$

和

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}u_0(r)+\frac{2\mu E}{\hbar^2}u_0(r)=0, \qquad r>a \tag{11.2-34}$$

记方程中的

$$\frac{2\mu E}{\hbar^2}=k^2, \quad \frac{2\mu V_0}{\hbar^2}=k_0^2, \quad \frac{2\mu(E+V_0)}{\hbar^2}=k'^2 \tag{11.2-35}$$

方程式(11.2-33)和式(11.2-34)的解为

$$u_0(r)=\begin{cases}A\sin(k'r+\delta'_0) \quad , & r<a\\ B\sin(kr+\delta_0) \quad , & r>a\end{cases} \tag{11.2-36}$$

径向函数 $R_0(r)$式(11.2-32)须满足波函数的三个标准条件。$R_0(r)$在 $r=0$ 点要求有限，则 $u_0(0)$必须等于零，得上式中 $\delta'_0=0$。

$R_0(r)$及$\frac{\mathrm{d}R_0}{\mathrm{d}r}$在 $r=a$ 点要求连续(即要求$\frac{1}{R_0(r)}\frac{\mathrm{d}R_0(r)}{\mathrm{d}r}$在 $r=a$ 点连续),有

$$k\mathrm{ctg}(ka+\delta_0)=k'\mathrm{ctg}(k'a)$$

得到

$$\delta_0=\arctan\left[ka\frac{\tan(k'a)}{k'a}\right]-ka>0 \qquad (11.2\text{-}37)$$

这就是 s 分波的相移。如果入射粒子的能量很低,即 $ka\ll1$,由 $\arctan x \underset{x\simeq0}{\simeq} x$,有

$$\delta_0\simeq ka\left[\frac{\tan(k'a)}{k'a}-1\right]\simeq ka\left[\frac{\tan k_0a}{k_0a}-1\right]\ll1 \qquad (11.2\text{-}38)$$

在低能散射($ka\ll1$)的情况下,只须计及 s 分波,由式(11.2-27)知微分散射截面为

$$\sigma(\theta)\simeq\sigma_0(\theta)=\frac{1}{k^2}\sin^2\delta_0\simeq\frac{1}{k^2}\delta_0^2=a^2\left[\frac{\tan k_0a}{k_0a}-1\right]^2$$

$$(11.2\text{-}39)$$

与 θ 无关,式中用到 $P_0(\cos\theta)=1$。总散射截面

$$\sigma_{总}\simeq\sigma_0=\frac{4\pi}{k^2}\sin^2\delta_0\simeq4\pi a^2\left[\frac{\tan(k_0a)}{k_0a}-1\right]^2 \qquad (11.2\text{-}40)$$

是与 k 无关的常量。

但是要指出:如果球方势阱足够深,使得满足条件

$$\frac{\tan(k'a)}{k'a}=\frac{\tan(ka)}{ka} \qquad (11.2\text{-}41)$$

则由式(11.2-37)知 s 分波的相移等于 π,因而散射截面为零,即

$$\delta_0=\pi,\qquad 故\quad \delta_0=0 \qquad (11.2\text{-}42)$$

倘若入射粒子的能量又很低,$ka\ll1$,$l\geqslant1$ 的诸分波对散射截面的贡献都可以略去不计,则总散射截面等于零,即

$$\sigma_{总}\simeq\sigma_0=0 \qquad (11.2\text{-}43)$$

这称为冉绍尔-汤森效应(C. Ramsauer and J. S. Townsend, 1921 年),即对于入射粒子所取特殊 k 值[满足式(11.2-41)],总散射截

面 $\sigma_{总}$ 不为常量式(11.2-40)而等于零。冉绍尔用低能电子碰撞重惰性气体氩、氪和氙等的原子发现，当电子入射的能量分别为 0.37、0.60 和 0.65 电子伏特，就观测不到散射现象，似乎这些靶原子变得完全透明。冉绍尔效应表明：入射电子在惰性气体原子的电场中，静电势能可以粗略地视为球方势阱；这类原子有较小的半径 a，在 r 大于原子半径 a 的区域，原子核的电场几乎完全被核外的诸电子所屏蔽。

如果是球方势垒情况，则不可能发生冉绍尔-汤森效应。

11.2-5 库仑势场的散射

若散射势场是库仑场

$$V(r)=\frac{q_1q_2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (11.2\text{-}44)$$

设粒子的质量为 μ，入射能量为 $E>0$，记

$$k^2=\frac{2\mu E}{\hbar^2}, \qquad \zeta=\frac{\mu q_1q_2}{4\pi\varepsilon_0 k\hbar^2} \qquad (11.2\text{-}45)$$

并且作变换

$$R_{kl}(r)=r^l e^{ikr}F_l(k,r), \qquad \rho=-2ikr \qquad (11.2\text{-}46)$$

代入径向方程式(11.2-9)，得到函数 $F_l(k,\rho)$ 满足方程

$$\rho\frac{d^2F_l}{d\rho^2}+(2l+2-\rho)\frac{dF_l}{d\rho}-(l+1+i\zeta)F_l=0 \quad (11.2\text{-}47)$$

这是虚宗量的缔合拉盖尔方程[参见方程式(4.2-20)和式(4.2-39)]，也就是一个合流超几何方程——它在原点解析的解为合流超几何函数。这里略去往下对方程作的数学讨论，将方程的解代回 $R_{kl}(r)$ 式(11.2-46)，再取 $r\to\infty$ 处的渐近形式，有

$$R_{kl}(r)\xrightarrow[r\to\infty]{}N_{kl}\frac{(2l+1)!}{\Gamma(l+1+i\zeta)}\frac{\exp(\frac{\pi}{2}\zeta+i\delta_l)}{(2k)^l}\cdot\frac{\sin[kr-\frac{l\pi}{2}+\delta_l-\zeta\ln(2kr)]}{kr} \quad (11.2\text{-}48)$$

式中$\Gamma(z)$是伽玛函数。可知，第l分波的相移为$\delta_l-\zeta\ln(2kr)$，其中

$$\delta_l=\arg\Gamma(l+1+i\zeta) \qquad (11.2\text{-}49)$$

由诸$\{\delta_l\}$按式(11.2-26)确定散射振幅$f(\theta)$。附加的位相因子$-\zeta\ln(2kr)$与l无关但与r有关，表明散射球面波产生了畸变，畸变的程度由这个位相因子决定，它是由于库仑场是长程力场、在$r\to\infty$处对带电的入射和散射粒子的运动都有影响而造成的。不过，这个附加的位相因子不影响粒子在$r\to\infty$处的散射几率流密度，因而不影响对散射截面的计算。

由于库仑势场的长程性，若利用式(11.2-26)计算散射振幅$f(\theta)$，采取低能散射的分波近似不适用。事实上，库仑势场散射体系的定态薛定谔方程采用抛物线坐标系可以严格求解，因而可以求出散射振幅的精确解析表达式为

$$f(\theta)=-\frac{\Gamma(1+i\zeta)}{\Gamma(1-i\zeta)}\frac{\zeta}{2k\sin^2(\frac{\theta}{2})}\exp\{-i\zeta\ln[\sin^2(\frac{\theta}{2})]\}$$

(11.2-50)

注意到$\Gamma(z^*)=\Gamma(z)^*$，故得微分散射截面为

$$\sigma(\theta)=|f(\theta)|^2=\frac{\zeta^2}{4k^2\sin^4(\frac{\theta}{2})}$$

$$=(\frac{q_1q_2}{4\pi\varepsilon_0 4E})^2\frac{1}{\sin^4(\frac{\theta}{2})} \qquad (11.2\text{-}51)$$

这与卢瑟福的α粒子散射公式式(1.3-10)完全一致。

最后说明一点：在带电粒子对原子的散射问题中，还须计入原子内诸电子对核库仑电场的屏蔽作用；对于低能入射情况利用分波法求微分散射截面这里不予赘述，高能入射情况的讨论见下一节的11.3-3段。

§ 11.3 势散射的时间相关描述；玻恩近似

11.3-1 时间相关描述，跃迁几率与散射截面；玻恩近似

入射粒子实际上总是从某一时刻 t_0（取 $t_0=0$）开始进入散射势场的作用范围，而在最后 $t\to\infty$ 时刻又离开势场去到无限远处处于自由运动状态。因此，即使散射势场 $V(\boldsymbol{r})$ 本身不显含时间 t，粒子受到散射势场的作用仍是与时间相关的：

$$V(\boldsymbol{r},t)=\begin{cases}0, & t<0\\ V(\boldsymbol{r}), & t>0\end{cases} \tag{11.3-1}$$

于是，势散射问题须应用含时薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{r},t)=\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(\boldsymbol{r},t)\right]\Psi(\boldsymbol{r},t) \tag{11.3-2}$$

来处理。问题归结为粒子在散射势场 $V(\boldsymbol{r},t)$ 式(11.3-1)的作用下由散射前的自由运动初态向散射后的自由运动末态跃迁，可以通过计算跃迁几率来求得微分散射截面。

设粒子沿 z 轴方向对势场入射，入射能量 $E_i=\dfrac{\hbar^2k_i^2}{2\mu}$，入射初态是自由运动状态，为平面波

$$\phi_i=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{r}}=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{ik_iz} \tag{11.3-3}$$

式中采用了箱归一化，假定在体积 V 内有一个入射粒子。于是，入射几率流密度为

$$j_i=-\frac{i\hbar}{2\mu}\left(\phi_i^*\frac{\partial}{\partial z}\phi_i-\phi_i\frac{\partial}{\partial z}\phi_i^*\right)=\frac{\hbar k_i}{\mu V} \tag{11.3-4}$$

另一方面，粒子受到势场散射后到无限远处处于自由运动状态，末态也是平面波

$$\phi_f=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\boldsymbol{k}_f\cdot\boldsymbol{r}} \tag{11.3-5}$$

由于势场式(11.3-1)的散射是弹性散射，散射后末态平面波 ϕ_f 波矢 $\boldsymbol{k}_f$ 的值应等于入射初态平面波 ϕ_i 波矢 $\boldsymbol{k}_i$ 的值：

$$|\boldsymbol{k}_f|=|\boldsymbol{k}_i|\underset{\text{记为}}{=\!=\!=}k=\sqrt{\frac{2\mu E_i}{\hbar^2}} \qquad (11.3\text{-}6)$$

只是 $\boldsymbol{k}_f$ 与 $\boldsymbol{k}_i$ 的方向不同。如果散射势场的作用可以视为微扰，应用 10.1-3 段常微扰情况的跃迁速率式(10.1-36)，则粒子在散射势场式(11.3-1)作用下，单位时间内由入射平面波初态 ϕ_i 跃迁到 (θ,φ) 方向立体角元 $\mathrm{d}\Omega$ 中、能量在 $(E_i-\frac{\delta E}{2},E_i+\frac{\delta E}{2})$ 范围内所有散射后平面波末态 $\{\phi_f\}$ 的总几率(至一级近似)为

$$\begin{aligned}\mathrm{d}w_{fi}(\theta,\varphi)&=\int\frac{\mathrm{d}P_{fi}(t)}{\mathrm{d}t}\rho(E_f)\mathrm{d}E_f\mathrm{d}\Omega\\&=\frac{2\pi}{\hbar}\left|\int\phi_f^*(\boldsymbol{r})V(\boldsymbol{r})\phi_i(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\tau\right|^2\rho(E_f)|_{E_f=E_i}\mathrm{d}\Omega\end{aligned} \qquad (11.3\text{-}7)$$

容易导出式中粒子散射后自由运动末态态密度 $\rho(E_f)|_{E_f=E_i}$ 的表示式。由

$$\rho(E)\mathrm{d}E\mathrm{d}\Omega=\frac{Vp^2\mathrm{d}p\mathrm{d}\Omega}{h^3}$$

和

$$E=\frac{p^2}{2\mu}\longrightarrow\mathrm{d}E=\frac{p}{\mu}\mathrm{d}p$$

直接可得

$$\rho(E)\mathrm{d}\Omega=\frac{V\mu p}{h^3}\mathrm{d}\Omega=\frac{V\mu k}{8\pi^3\hbar^2}\mathrm{d}\Omega \qquad (11.3\text{-}8)$$

再按微分散射截面 $\sigma(\theta,\varphi)$ 的定义式(11.2-2)或式(11.2-6)，并且注意到 ϕ_i 式(11.3-3)、ϕ_f 式(11.3-5)及式(11.3-6)，就得到微分散射截面(至一级近似)

$$\begin{aligned}\sigma(\theta,\varphi)&=\frac{1}{j_i}\frac{\mathrm{d}w_{fi}(\theta,\varphi)}{\mathrm{d}\Omega}\\&=(\frac{\mu}{2\pi\hbar^2})^2\left|\int\exp[i(\boldsymbol{k}_i-\boldsymbol{k}_f)\cdot\boldsymbol{r}]V(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\tau\right|^2\end{aligned}$$

$$= (\frac{\mu}{2\pi\hbar^2})^2 \left| \int \exp[ik(z' - \frac{\boldsymbol{r}}{r} \cdot \boldsymbol{r}')] V(\boldsymbol{r}') \mathrm{d}\tau' \right|^2 \quad (11.3\text{-}9)$$

式中用到入射波波矢 $\boldsymbol{k}_i$ 的方向沿 z 轴，而出射波波矢 $\boldsymbol{k}_f$ 的方向在(θ,φ)方向。上式作为一级近似式，常称为势散射微分截面的玻恩近似表示式。

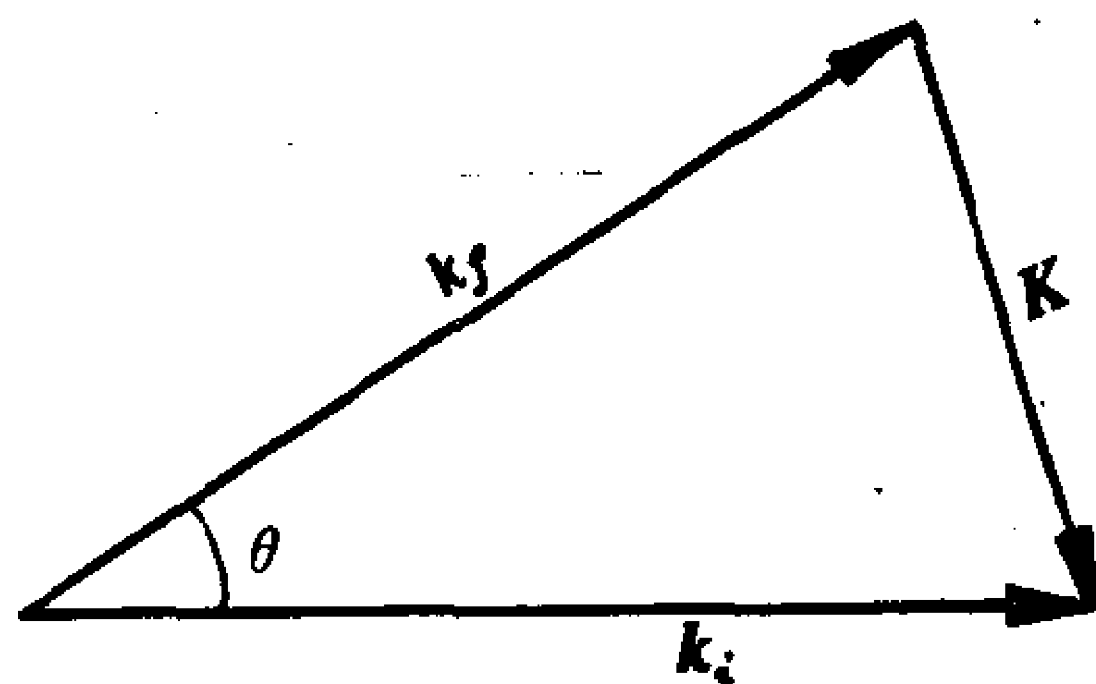


图 11.3-1　$\boldsymbol{K}=\boldsymbol{k}_i-\boldsymbol{k}_f$

如果散射势场是中心场 $V(r)$，在微分散射截面 $\sigma(\theta,\varphi)$ 式(11.3-9)中，记

$$\boldsymbol{K}=\boldsymbol{k}_i-\boldsymbol{k}_f, \quad 有 \quad K=2k\sin\frac{\theta}{2} \qquad (11.3\text{-}10)$$

如图 11.3-1 所示。式中积分

$$\int \exp[i(\boldsymbol{k}_i - \boldsymbol{k}_f)\cdot \boldsymbol{r}] V(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}\tau$$

$$= \int_0^\infty V(r) r^2 \mathrm{d}r \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^\pi \mathrm{e}^{iKr\cos\theta} \sin\theta \mathrm{d}\theta$$

$$= \frac{4\pi}{K}\int_0^\infty r\sin(Kr) V(r) \mathrm{d}r$$

则微分散射截面式(11.3-9)写成

$$\sigma(\theta) = (\frac{2\mu}{\hbar^2 K})^2 \left| \int_0^\infty r\sin(Kr) V(r) \mathrm{d}r \right|^2,$$

$$K=2k\sin\frac{\theta}{2} \qquad (11.3\text{-}11)$$

与角 φ 无关。总散射截面

$$\sigma_{总} = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sigma(\theta) \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi = \frac{2\pi}{k^2} \int_0^{2k} K\sigma(K) \mathrm{d}K \quad (11.3\text{-}12)$$

11.3-2　玻恩近似的适用条件

这里是将玻恩近似用于势散射。在推导微分散射截面 $\sigma(\theta,\varphi)$ 的玻恩近似式(11.3-9)的过程中，跃迁几率取至一级近似，故

$\sigma(\theta,\varphi)$是一级近似。高级修正已经略去，这就要求散射势场$V(\boldsymbol{r})$很弱、力程很短，使得势场作用可以视为微扰。$\sigma(\theta,\varphi)$式(11.3-9)或式(11.3-11)中的积分不应发散，这也要求散射势场是短程的[如果$V(\boldsymbol{r})\sim\frac{1}{r}$，则$\sigma(\theta,\varphi)$式(11.3-9)中的积分是发散的]。

进一步具体化，考察球方势垒

$$V(r)=\begin{cases}V_0>0, & 0<r<a\\ 0, & r>a\end{cases} \tag{11.3-13}$$

的散射。由$\sigma(\theta)$式(11.3-11)，算得微分散射截面为

$$\begin{aligned}\sigma(\theta)&=\left(\frac{2\mu V_0}{\hbar^2K}\right)^2\left|\int_0^a r\sin(Kr)\mathrm{d}r\right|^2\\&=\left(\frac{2\mu V_0}{\hbar^2}\right)^2\left[\frac{\sin(Ka)-Ka\cos(Ka)}{K^3}\right]^2,\\&\qquad K=2k\sin\frac{\theta}{2}\end{aligned} \tag{11.3-14}$$

再具体算得总散射截面为

$$\begin{aligned}\sigma_{总}&=\int_0^\pi\int_0^{2\pi}\sigma(\theta)\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi\\&=\frac{2\pi}{k^2}\left(\frac{\mu V_0a^2}{\hbar^2}\right)^2\left[1-\frac{1}{(2ka)^2}+\frac{\sin(4ka)}{(2ka)^3}-\frac{\sin^2(2ka)}{(2ka)^4}\right]\end{aligned} \tag{11.3-15}$$

玻恩近似的适用条件是总散射截面$\sigma_{总}$式(11.3-15)远小于经典总截面：

$$\frac{2\pi}{k^2}\left(\frac{\mu V_0a^2}{\hbar^2}\right)^2\left[1-\frac{1}{(2ka)^2}+\frac{\sin(4ka)}{(2ka)^3}-\frac{\sin^2(2ka)}{(2ka)^4}\right]\ll\pi a^2 \tag{11.3-16}$$

如果粒子的入射能量很高，有$ka\gg1$，则式(11.3-15)简化成

$$\sigma_{总}\simeq\frac{2\pi}{k^2}\left(\frac{\mu V_0a^2}{\hbar^2}\right)^2,\qquad ka\gg1 \tag{11.3-17}$$

玻恩近似的适用条件式(11.3-16)简化成

$$\frac{\mu V_0a}{\hbar^2k}=\frac{V_0a}{\hbar v}\ll1 \tag{11.3-18}$$

式中$v=\frac{\hbar k}{\mu}$是粒子初始入射的速度。上式表明，只要粒子入射的能量足够高（速度足够大），则即使散射势场不十分弱（V_0不十分小）、作用力程a不十分短，式(11.3-18)也可以满足，玻恩近似$\sigma(\theta,\varphi)$式(11.3-9)就适用。但是，如果粒子入射的能量很低，有$ka\ll 1$，则式(11.3-15)利用$\sin x\simeq x-\frac{1}{3!}x^3+\cdots$简化成

$$\sigma_{总}\simeq\frac{16\pi\mu^2V_0^2a^6}{9\hbar^4}\qquad ka\ll 1 \tag{11.3-19}$$

玻恩近似的适用条件式(11.3-16)简化成

$$\frac{\mu V_0a^2}{\hbar^2}\ll 1 \tag{11.3-20}$$

即要求散射势场十分弱、作用力程非常短。所以，应用玻恩近似$\sigma(\theta,\varphi)$式(11.3-9)当粒子入射的能量愈高就愈精确。

11.3-3 高速带电粒子对原子的弹性散射

考察一个质量为μ、带电荷为q的高速入射粒子被原子序数为Z的原子散射。假定入射带电粒子仅是被原子的电场散射。设原子内电子数的密度分布为$\rho(\boldsymbol{r})$，则原子的静电势

$$\phi(\boldsymbol{r})=\frac{Ze}{4\pi\varepsilon_0 r}+\int\frac{(-e)\rho(\boldsymbol{r}')}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\mathrm{d}\tau' \tag{11.3-21}$$

于是入射带电粒子所处的散射势场为

$$V(\boldsymbol{r})=\frac{Zeq}{4\pi\varepsilon_0 r}-\frac{eq}{4\pi\varepsilon_0}\int\frac{\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\mathrm{d}\tau' \tag{11.3-22}$$

式中，对于中性原子来说$\rho(\boldsymbol{r})$满足关系式

$$\int\rho(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\tau=Z \tag{11.3-23}$$

如果粒子入射的能量足够高，就可以应用玻恩近似式(11.3-9)来计算微分散射截面。

将式(11.3-22)代入式(11.3-9)，有

$$\sigma(\theta,\varphi)=(\frac{\mu}{2\pi\hbar^2})^2\left|\int e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}}[\frac{Zeq}{4\pi\varepsilon_0 r}-\frac{eq}{4\pi\varepsilon_0}\int\frac{\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}d\tau']d\tau\right|^2 \tag{11.3-24}$$

式中$\boldsymbol{K}=\boldsymbol{k}_i-\boldsymbol{k}_f$[见式(11.3-10)]。式中的一个积分

$$I(\boldsymbol{r}')=\int\frac{e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}d\tau=\lim_{\eta\to0^+}\int\frac{e^{-\eta r+i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}d\tau$$

$$=\lim_{\eta\to0^+}\frac{4\pi e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}'}}{(\eta^2+\boldsymbol{K}^2)}=\frac{4\pi e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}'}}{K^2} \tag{11.3-25}$$

当$\boldsymbol{r}'=0$，有

$$I(0)=\frac{4\pi}{K^2} \tag{11.3-26}$$

于是式(11.3-24)写为

$$\sigma(\theta,\varphi)=(\frac{\mu}{2\pi\hbar^2})^2\left|\frac{4\pi eq}{4\pi\varepsilon_0K^2}[Z-\int e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}'}\rho(\boldsymbol{r}')d\tau']\right|^2$$

$$\xlongequal{\text{记为}}(\frac{2\mu eq}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2K^2})^2|Z-F(\boldsymbol{K})|^2$$

$$=(\frac{eq}{4\pi\varepsilon_0}\frac{|Z-F(\boldsymbol{K})|}{4E})^2\frac{1}{\sin^4(\frac{\theta}{2})} \tag{11.3-27}$$

式中，用到式(11.3-10)及$E=\frac{\hbar^2k^2}{2\mu}$；并且记

$$F(\boldsymbol{K})=\int e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}'}\rho(\boldsymbol{r}')d\tau' \tag{11.3-28}$$

是原子中电子数密度分布$\rho(\boldsymbol{r})$的傅里叶变换，由$\rho(\boldsymbol{r})$决定，称为$\rho(\boldsymbol{r})$的形状因子，它反映出原子内部电子对核电荷的屏蔽效应，$|Z-F(\boldsymbol{K})|$可以视为有效核电荷数。

下面计算形状因子，因为由式(11.3-27)看出，微分散射截面$\sigma(\theta,\varphi)$最后由形状因子$F(\boldsymbol{K})$确定。首先，假定原子内部电子数的密度分布球对称，并且为了便于定量计算，取

$$\rho(\boldsymbol{r})=\rho_0e^{-r/a} \tag{11.3-29}$$

对于中性原子而言，按照式(11.3-23)有

$$\int \rho_0 e^{-r/a} d\tau = Z$$

得

$$\rho_0 = \frac{Z}{8\pi a^3} \tag{11.3-30}$$

代入形状因子 $F(\boldsymbol{K})$式(11.3-28)，有

$$\begin{aligned} F(\boldsymbol{K}) &= 2\pi\int_0^\infty \rho_0 e^{-r'/a} r'^2 dr' \int_0^\pi e^{iKr'\cos\theta'} \sin\theta' d\theta' \\ &= \frac{2\rho_0}{K}\int_0^\infty r' \sin(Kr') e^{-r'/a} dr' \\ &= \frac{8\pi\rho_0 a^3}{(1+K^2a^2)^2} = \frac{8\pi\rho_0 a^3}{[1+4k^2a^2\sin^2(\frac{\theta}{2})]^2} \end{aligned} \tag{11.3-31}$$

特别地，对于中性原子，得

$$F(\boldsymbol{K}) = \frac{Z}{[1+4k^2a^2\sin^2(\frac{\theta}{2})]^2} \tag{11.3-32}$$

式中，a 可以视为原子的半径。上式表明：

$$当\quad k^2a^2\sin^2(\frac{\theta}{2}) \gg 1, \qquad 则\quad F(\boldsymbol{K}) \simeq 0 \tag{11.3-33}$$

在这样的情况下原子内部电子对核的屏蔽效应可以忽略，带电粒子仅被核的库仑势场散射。在卢瑟福的 α 粒子散射问题中，α 粒子的静止质量约为 6.6×10^{-27}千克，由放射性元素钋($^{210}_{84}P_o$)衰变出来的 α 粒子的能量约为 5.3 兆电子伏特，相应的速度约为 1.6×10^7 米/秒，若取 $a=1$ Å，则 k^2a^2 约等于 10^{10}，于是只要散射角 $\theta \gg 10^{-4}\sim10^{-5}$弧度，式(11.3-33)就成立，形状因子 $F(\boldsymbol{K})$可以略去不计。因此，α 粒子被原子散射的微分散射截面式(11.3-27)写成

$$\sigma(\theta) = [\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)2E}]^2 \frac{1}{\sin^4(\frac{\theta}{2})} \tag{11.3-34}$$

这就是卢瑟福的 α 粒子散射微分截面公式式(1.3-10)。

再来考察高速电子对基态氢原子的弹性散射。氢原子基态的

归一化波函数为

$$\psi_{100}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_\mu^3}} e^{-r/a_\mu} \qquad (11.3\text{-}35)$$

将 $\rho(\boldsymbol{r}) = |\psi_{100}(\boldsymbol{r})|^2$ 代入式(11.3-28)，得到形状因子

$$F_{\text{氢,基态}}(\boldsymbol{K}) = \frac{1}{[1+\frac{1}{4}K^2a_\mu^2]^2} = \frac{1}{[1+k^2a_\mu^2\sin^2(\frac{\theta}{2})]^2} \qquad (11.3\text{-}36)$$

再将上式代入式(11.3-27)，注意到玻尔半径 $a_\mu = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}$，就得到微分散射截面

$$\sigma(\theta) = 4a_\mu^2 \frac{(K^2a_\mu^2+8)^2}{(K^2a_\mu^2+4)^4}, \qquad K = 2k\sin(\frac{\theta}{2}) \qquad (11.3\text{-}37)$$

形状因子 $F_{\text{氢,基态}}(\boldsymbol{K})$式(11.3-36)可以略去的条件是 $k^2a_\mu^2\sin^2(\frac{\theta}{2}) \gg 1$；与 α 粒子对原子的散射相比，由于电子的质量 $\mu \simeq 9.1\times10^{-31}$ 千克，即使电子的入射速度也达到 1.6×10^7 米/秒，则 $k^2a_\mu^2 \simeq 0.5\times10^2$，需要散射角 $\theta \gg 10^{-1}$ 弧度才有 $F_{\text{氢,基态}}(\boldsymbol{K}) \simeq 0$。

在玻恩近似适用而形状因子不能略去的范围内，测定微分散射截面 σ 作为 $\boldsymbol{K}$ 的函数，可以确定形状因子 $F(\boldsymbol{K})$；再作傅里叶变换式(11.3-28)的逆变换，就得到原子内电子数密度分布 $\rho(\boldsymbol{r})$。它是原子的一个总体特性。

§11.4 全同粒子的势散射

11.4-1 微分散射截面

如果入射粒子和靶粒子是全同粒子，则势散射体系的波函数按照量子力学第五条假设必须具有粒子交换对称性。由于两个粒

子之间的相互作用仅是位势作用，与粒子的自旋无关，故散射体系波函数可以分离空间坐标与自旋坐标变量，粒子空间运动波函数 $\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$ 与自旋态矢量 $\chi(s_{1z},s_{2z})$ 对于两个粒子的坐标交换分别都是对称或反对称的。下面按照散射的定态描述方式，先讨论粒子空间运动波函数，再讨论自旋态矢量。

在质心坐标系，势散射体系空间运动尚未对称化的波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 在 $|\boldsymbol{r}|\to\infty$ 处的渐近形式如式(11.2-3)所示，有

$$\psi(\boldsymbol{r})\xrightarrow[|\boldsymbol{r}|\to\infty]{}\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}+f(\theta,\varphi)\frac{\mathrm{e}^{ikr}}{r}\tag{11.4-1}$$

式中，$\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2$ 是入射粒子和靶粒子的相对坐标矢量，其极坐标分量是 (r,θ,φ)。交换两个粒子的空间坐标，这相当于将两个粒子的相对坐标 $\boldsymbol{r}$ 作空间反演：

$$\boldsymbol{r}\to-\boldsymbol{r},\qquad 即\quad (r,\theta,\varphi)\to(r,\pi-\theta,\pi+\varphi)\tag{11.4-2}$$

则

$$\psi(-\boldsymbol{r})\xrightarrow[|\boldsymbol{r}|\to\infty]{}\mathrm{e}^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}+f(\pi-\theta,\pi+\varphi)\frac{\mathrm{e}^{ikr}}{r}\tag{11.4-3}$$

于是，势散射体系空间运动具有两粒子坐标交换对称和反对称的波函数分别是

$$\begin{aligned}\psi_S(\boldsymbol{r})=\psi(\boldsymbol{r})+\psi(-\boldsymbol{r})&\xrightarrow[|\boldsymbol{r}|\to\infty]{}(\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}+\mathrm{e}^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}})\\&+[f(\theta,\varphi)+f(\pi-\theta,\pi+\varphi)]\frac{\mathrm{e}^{ikr}}{r}\end{aligned}\tag{11.4-4}$$

和

$$\begin{aligned}\psi_A(\boldsymbol{r})=\psi(\boldsymbol{r})-\psi(-\boldsymbol{r})&\xrightarrow[|\boldsymbol{r}|\to\infty]{}(\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}-\mathrm{e}^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}})\\&+[f(\theta,\varphi)-f(\pi-\theta,\pi+\varphi)]\frac{\mathrm{e}^{ikr}}{r}\end{aligned}\tag{11.4-5}$$

上两式中，$\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$ 和 $\mathrm{e}^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$ 是质心坐标系中两个对向传播的平面波，描写两个全同自由粒子的相对运动；后面一项 $[f(\theta,\varphi)\pm f(\pi-\theta,\pi+\varphi)]\frac{\mathrm{e}^{ikr}}{r}$ 是向外传播的球面波，描写两个全同粒子的

散射。散射振幅是散射球面波的波幅 $f(\theta,\varphi)\pm f(\pi-\theta,\pi+\varphi)$。这是由于入射粒子和靶粒子是全同的，两个粒子碰撞后不能区分哪一个是被散射粒子，哪一个是反冲粒子，两者对散射振幅都有贡献，见示意图 11.4-1(*a*)和(*b*)。

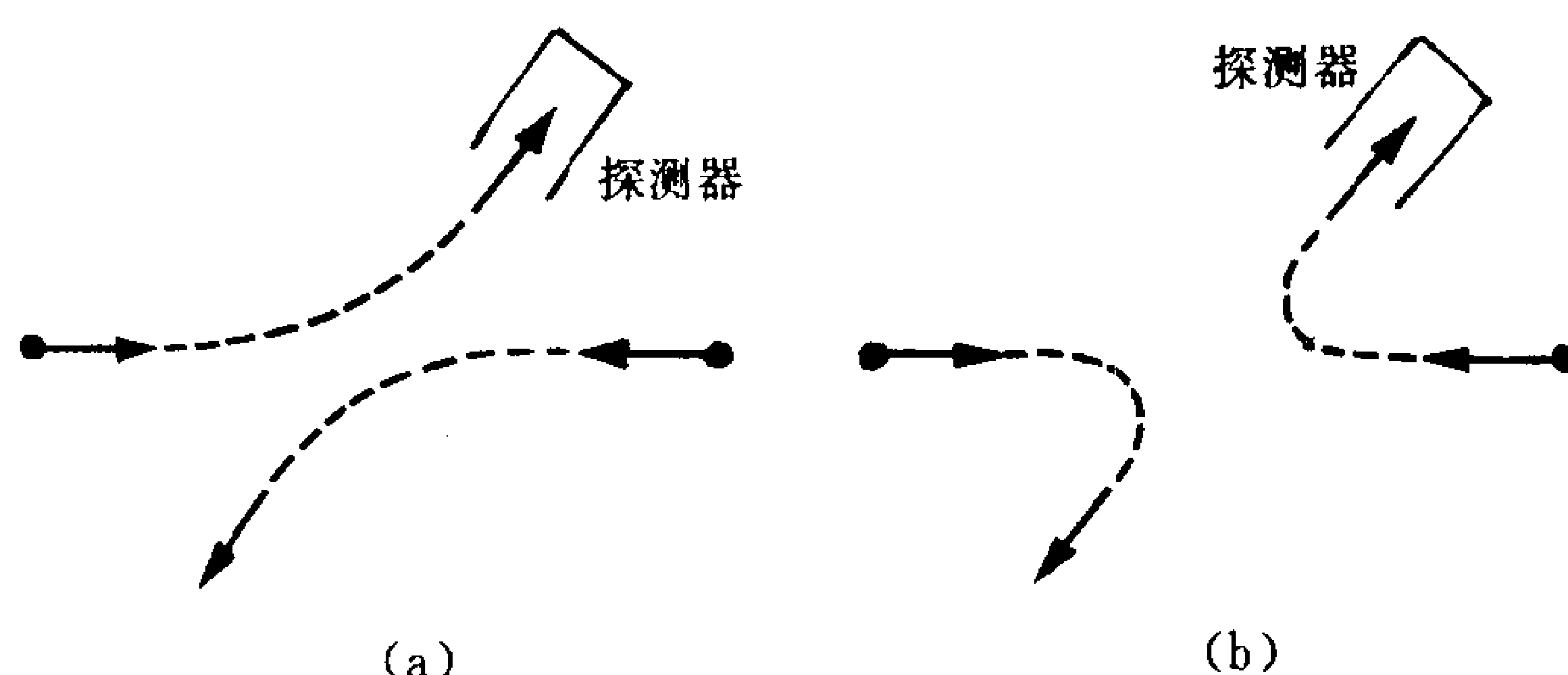


图 11.4-1 全同的入射粒子和靶粒子对散射振幅都有贡献

类同于 § 11.2 中式(11.2-6)的推导，可得质心坐标系中势散射体系在空间运动对称和反对称定态下的微分散射截面分别是

$$\begin{aligned}\sigma_S(\theta,\varphi) &= |f(\theta,\varphi)+f(\pi-\theta,\pi+\varphi)|^2 \\ &= |f(\theta,\varphi)|^2+|f(\pi-\theta,\pi+\varphi)|^2 \\ &\quad + 2\mathrm{Re}[f^*(\theta,\varphi)f(\pi-\theta,\pi+\varphi)]\end{aligned} \quad (11.4\text{-}6)$$

和

$$\begin{aligned}\sigma_A(\theta,\varphi) &= |f(\theta,\varphi)-f(\pi-\theta,\pi+\varphi)|^2 \\ &= |f(\theta,\varphi)|^2+|f(\pi-\theta,\pi+\varphi)|^2 \\ &\quad - 2\mathrm{Re}[f^*(\theta,\varphi)f(\pi-\theta,\pi+\varphi)]\end{aligned} \quad (11.4\text{-}7)$$

上两式中前面两项之和是经典预期的结果，式中出现的干涉项 $\pm 2\mathrm{Re}[f^*(\theta,\varphi)f(\pi-\theta,\pi+\varphi)]$是非经典全同粒子散射体系的量子效应。

全同粒子散射体系的量子干涉效应最初于 1930 年由查德维克(J. Chadwick)的 α-α 低能弹性散射实验所证实。在低能情况下，

两个 α 粒子之间的相互作用仅静电库仑作用是有效的。由库仑势场散射的散射振幅 $f(\theta)$ 式(11.2-50)

$$f(\theta)=-\frac{\Gamma(1+i\zeta)}{\Gamma(1+i\zeta)^*}\frac{\zeta}{2k\sin^2(\frac{\theta}{2})}\exp\{-i\zeta\ln[\sin^2(\frac{\theta}{2})]\}$$

(11.4-8)

注意到 α-α 散射体系是两个全同玻色子($s=0$)体系，利用式(11.4-6)，得到微分散射截面

$$\begin{aligned}\sigma_S(\theta)&=|f(\theta)+f(\pi-\theta)|^2\\&=(-\frac{\zeta}{2k})^2[\frac{1}{\sin^4(\frac{\theta}{2})}+\frac{1}{\cos^4(\frac{\theta}{2})}+\frac{2\cos(2\zeta\ln\tan\frac{\theta}{2})}{\sin^2(\frac{\theta}{2})\cos^2(\frac{\theta}{2})})]\end{aligned}$$

(11.4-9)

可以看出，这里量子干涉效应就是在经典结果

$$(-\frac{\zeta}{2k})^2[\frac{1}{\sin^4(\frac{\theta}{2})}+\frac{1}{\cos^4(\frac{\theta}{2})}]$$

项上再叠加一项

$$(-\frac{\zeta}{2k})^2\frac{8\cos(2\zeta\ln\tan\frac{\theta}{2})}{\sin^2\theta}$$

如图 11.4-2 所示。查德维克由实验观测到，变换到质心坐标系后的 α-α 低能弹性散射微分散射截面在 $\theta=90^\circ$ 的值确是经典理论计算结果的两倍。

现在再来考虑势散射体系的自旋态矢量。设全同的入射粒子和靶粒子自旋角量子数为 s，则每个粒子有 $2s+1$ 个自旋态，记其态矢量为 $\chi_{m_s}(s_z)$， $m_s=s,s-1,\cdots,-s$。于是，散射体系两粒子自旋坐标交换对称的自旋态矢量 $\chi_{m_s}(s_{z1})\chi_{m_s}(s_{z2})$ 有 $2s+1$ 个，而 $\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_{m_s}(s_{z1})\chi_{m'_s}(s_{z2})+\chi_{m'_s}(s_{z1})\chi_{m_s}(s_{z2})]$ $(m'_s\neq m_s)$ 有 $C^2_{2s+1}=s(2s$

$+1)$ 个，合起来共有 $(s+1)(2s+1)$ 个；反对称的自旋态矢量 $\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_{m_s}(s_{z1})\chi_{m'_s}(s_{z2})-\chi_{m'_s}(s_{z1})\chi_{m_s}(s_{z2})]$ $(m'_s \neq m_s)$ 也有 $s(2s+1)$ 个。体系对称和反对称的自旋态矢量总共有 $(2s+1)^2$ 个。假定入射粒子束及靶粒子均未极化，自旋取向是无规分布的，则统计地说体系每一自旋态出现的几率相同，因而体系处于对称自旋态的几率为 $\frac{(s+1)(2s+1)}{(2s+1)^2}=\frac{s+1}{2s+1}$，处于反对称自旋态的几率为 $\frac{s(2s+1)}{(2s+1)^2}=\frac{s}{2s+1}$。

如果势散射体系是两个全同费密子，则总波函数是全反对称的，是对称（反对称）空间波函数与反对称（对称）自旋矢量的乘积。由式(11.4-6)和式(11.4-7)两式，得到质心坐标系中微分散射截面为

$$
\begin{aligned}
\sigma(\theta,\varphi) &= \frac{s}{2s+1}\sigma_S(\theta,\varphi)+\frac{s+1}{2s+1}\sigma_A(\theta,\varphi) \\
&= |f(\theta,\varphi)|^2+|f(\pi-\theta,\pi+\varphi)|^2 \\
&\quad -\frac{1}{2s+1}2\mathrm{Re}[f^*(\theta,\varphi)f(\pi-\theta,\pi+\varphi)]
\end{aligned}
\tag{11.4-10}
$$

同理，两个全同玻色子势散射体系的微分散射截面为

$$
\begin{aligned}
\sigma(\theta,\varphi) &= \frac{s+1}{2s+1}\sigma_S(\theta,\varphi)+\frac{s}{2s+1}\sigma_A(\theta,\varphi) \\
&= |f(\theta,\varphi)|^2+|f(\pi-\theta,\pi+\varphi)|^2 \\
&\quad +\frac{1}{2s+1}2\mathrm{Re}[f^*(\theta,\varphi)f(\pi-\theta,\pi+\varphi)]
\end{aligned}
\tag{11.4-11}
$$

上两式合起来，写成

$$
\begin{aligned}
\sigma(\theta,\varphi) &= |f(\theta,\varphi)|^2+|f(\pi-\theta,\pi+\varphi)|^2 \\
&\quad +\frac{(-1)^{2s}}{s+1/2}\mathrm{Re}[f^*(\theta,\varphi)f(\pi-\theta,\pi+\varphi)]
\end{aligned}
\tag{11.4-12}
$$

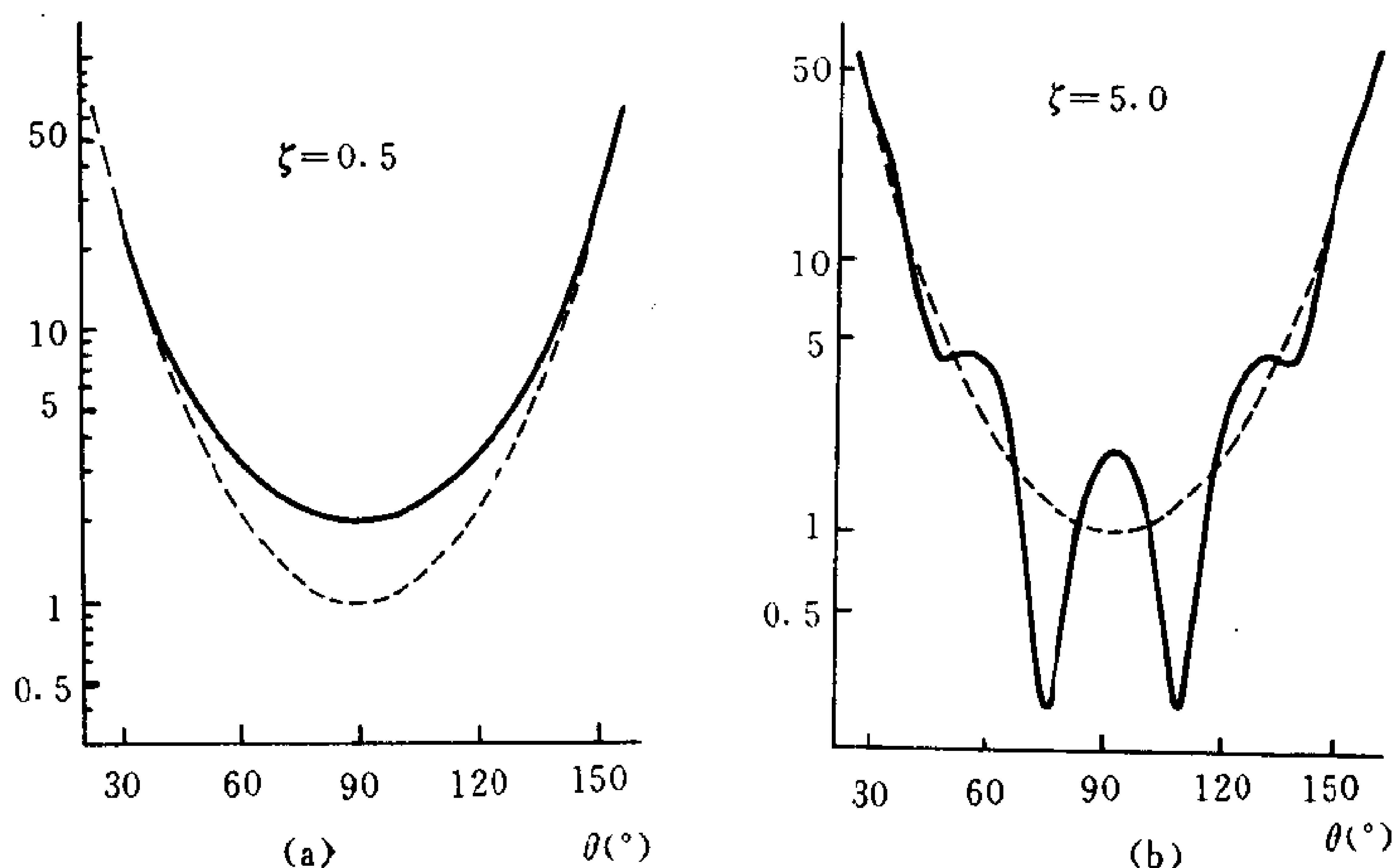


图 11.4-2　α-α 低能弹性散射在质心坐标系的微分散射截面。实线：量子力学结果，虚线：经典结果；(a)$\zeta=0.5$，(b)$\zeta=5.0$；纵坐标：$\sigma(\theta)/\sigma_{经典}(\theta=90°)$

11.4-2　电子-原子弹性散射

具体讨论电子-氢原子($Z=1$)散射。实验装置如图 11.4-3 所示意。将氢气在炉中加热到 3000 K，90%以上的氢分子离解为氢原子，从炉口 N 喷出形成氢原子束，通过调制器(用以除去杂质原子散射造成的背景效应)后进到相互作用区域。同时，从电子枪发射出的电子束也进到相互作用区域。在这个两粒子束交叠的区域内，氢原子的速率与电子束的速率相比可以忽略，因而可以近似地认为氢核不动，电子束是对静止的氢原子入射。电子束经由法拉第圆筒收集而被监控。被散射的电子由探测器进行分析测量。整个装置处于气压为 $10^{-6}\sim10^{-9}$mmHg 的高真空中。

以下的讨论设氢原子处于基态，又假定散射是弹性的，没有将原子激发到高能级或使原子离化。取静止的氢核处为坐标原点，并设电子束以波矢 $\boldsymbol{k}$ 沿 z 轴入射。注意到，实验中两个粒子束均未极

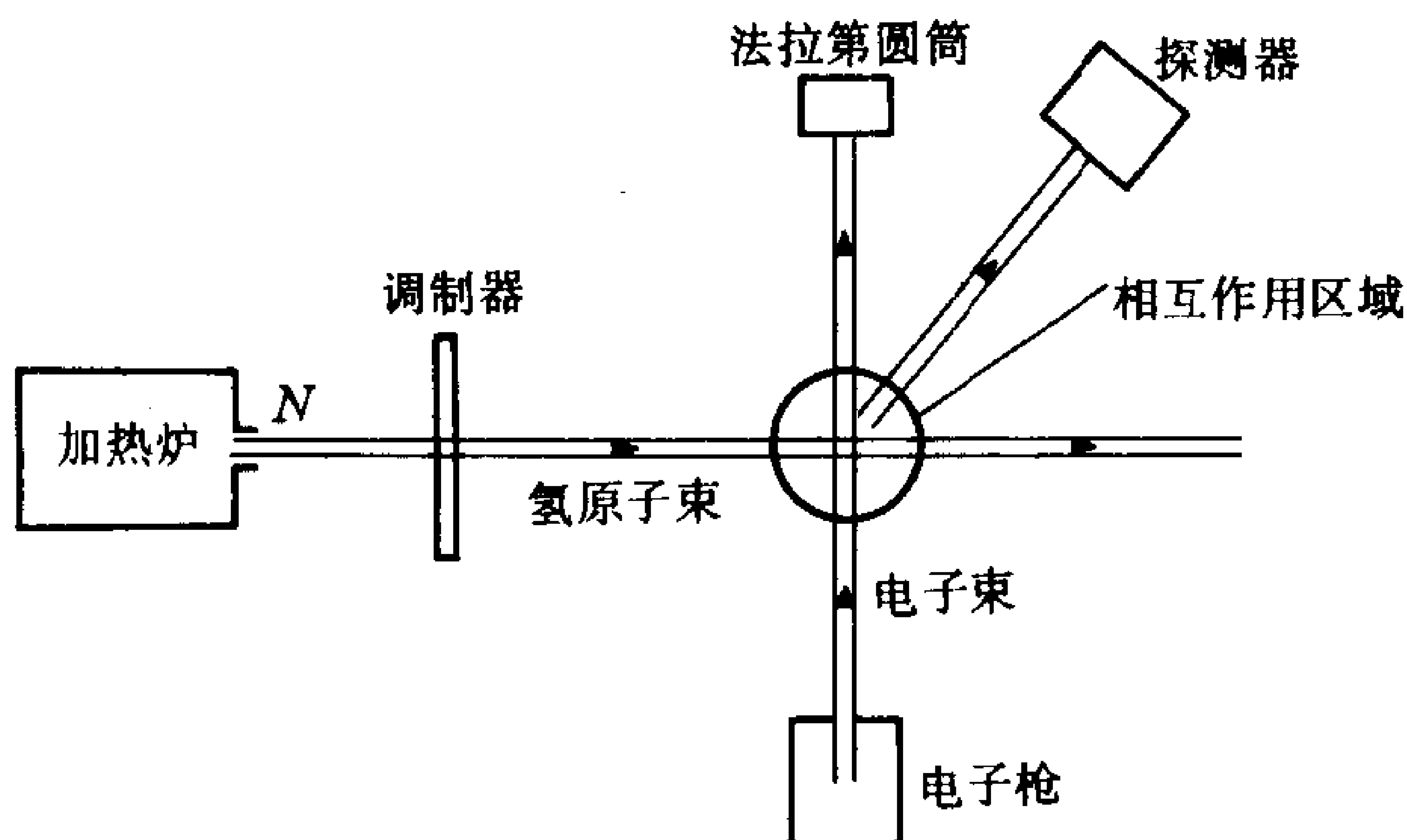


图 11.4-3　电子-氢原子散射实验装置示意图

化。下面导出电子-基态氢原子弹性散射的微分散射截面。

电子-氢原子散射体系的哈密顿算符写为

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \tag{11.4-13}$$

采用散射的定态描述方式。散射体系的定态能量是电子入射动能 $\frac{\hbar^2k^2}{2\mu}$ 与氢原子基态能量 E_1^0 之和：

$$E_{总}=\frac{\hbar^2k^2}{2\mu}+E_1^0 \tag{11.4-14}$$

定态波函数描述入射的电子和氢原子中的电子这个二电子体系的运动，具有两个电子交换的全反对称性：

$$\Psi_A(q_1,q_2)=\psi_{\pm}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\chi_{\mp}(S_{z1},S_{z2}) \tag{11.4-15}$$

式中，自旋反对称态矢量 χ_- 由式(6.5-23)所示，相应于二电子总自旋 $S=0$；自旋对称态矢量 χ_+ 由式(6.5-20)、(6.5-21)和式(6.5-22)三式所示，相应于二电子总自旋 $S=1$。空间运动的波函数 ψ_+ 和 ψ_- 对于两个电子空间坐标交换分别是对称和反对称的，它们满足定态薛定谔方程

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}]\psi_{\pm}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$$

$$=(\frac{\hbar^2k^2}{2\mu}+E_1^0)\psi_{\pm}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) \qquad (11.4\text{-}16)$$

方程的解 $\psi_{\pm}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$必须满足散射的边界条件：

$$\psi_{\pm}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\xrightarrow[|\boldsymbol{r}_1|\to\infty]{}F^{\pm}(\boldsymbol{r}_1)\phi_{100}(\boldsymbol{r}_2) \qquad (11.4\text{-}17)$$

和

$$\psi_{\pm}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\xrightarrow[|\boldsymbol{r}_2|\to\infty]{}\pm F^{\pm}(\boldsymbol{r}_2)\phi_{100}(\boldsymbol{r}_1) \qquad (11.4\text{-}18)$$

其中

$$F^{\pm}(\boldsymbol{r})\xrightarrow[|\boldsymbol{r}|\to\infty]{}\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}+f^{\pm}(\theta,\varphi)\frac{\mathrm{e}^{ikr}}{r} \qquad (11.4\text{-}19)$$

微分散射截面则由两个全同费密子势散射体系的 $\sigma(\theta,\varphi)$式(11.4-10)知为

$$\sigma(\theta,\varphi)=\frac{1}{4}|f^{+}(\theta,\varphi)|^2+\frac{3}{4}|f^{-}(\theta,\varphi)|^2 \quad (11.4\text{-}20)$$

问题归结为求出函数 $F^{\pm}(\boldsymbol{r})$，以得到 $f^{\pm}(\theta,\varphi)$。由于电子束是沿 z 轴入射，散射体系相对于 z 轴对称，故散射振幅 $f^{\pm}$ 以及微分散射截面 σ 只与极角 θ 有关而与角 φ 无关。

现在采用所谓静电交换近似来求得函数 $F^{\pm}(\boldsymbol{r}_1)$。将散射体系空间运动已对称和反对称的波函数 $\psi_{\pm}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$近似地表示为

$$\psi_{\pm}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=F^{\pm}(\boldsymbol{r}_1)\phi_{100}(\boldsymbol{r}_2)\pm F^{\pm}(\boldsymbol{r}_2)\phi_{100}(\boldsymbol{r}_1) \qquad (11.4\text{-}21)$$

代入方程式(11.4-16)，再对方程两边作运算 $\int \mathrm{d}\tau_2\phi_{100}^{*}(\boldsymbol{r}_2)$ ，并且注意到氢原子基态 $\phi_{100}(\boldsymbol{r})$满足方程

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}]\phi_{100}(\boldsymbol{r})=E_1^0\phi_{100}(\boldsymbol{r})$$

就直接推导得函数 $F^{\pm}(\boldsymbol{r}_1)$满足的方程

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2+J(\boldsymbol{r}_1)]F^{\pm}(\boldsymbol{r}_1)\pm\int \mathrm{d}\tau_2 K(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)F^{\pm}(\boldsymbol{r}_2)$$

$$= \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} F^{\pm}(\boldsymbol{r}_1) \tag{11.4-22}$$

是一个微分积分方程。方程中，已记

$$J(\boldsymbol{r}_1) = \int \phi_{100}^*(\boldsymbol{r}_2)\left[-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\right]\phi_{100}(\boldsymbol{r}_2)\mathrm{d}\tau_2$$

$$= -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} + \int \frac{e^2|\phi_{100}(\boldsymbol{r}_2)|^2}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|}\mathrm{d}\tau_2 \tag{11.4-23}$$

是入射电子与氢原子（包括核和电子）之间静电作用

$$V_d = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \tag{11.4-24}$$

在氢原子基态 $\phi_{100}(\boldsymbol{r}_2)$ 下的期望值，称为直接项。将氢原子基态波函数

$$\phi_{100}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_\mu^3}}\mathrm{e}^{-r/a_\mu} \tag{11.4-25}$$

代入，并且利用 $\frac{1}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|}$ 式(7.2-26)：

$$\frac{1}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} \mathrm{P}_l(\cos\theta)$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} Y_{lm}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2) \tag{11.4-26}$$

直接计算 $J(\boldsymbol{r}_1)$ 式(11.4-23)可得

$$J(\boldsymbol{r}_1) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{a_\mu} + \frac{1}{r_1}\right)\mathrm{e}^{-2r_1/a_\mu} \tag{11.4-27}$$

它只与径向坐标 r_1 有关。方程式(11.4-22)中，又已记

$$K(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \phi_{100}^*(\boldsymbol{r}_2)\phi_{100}(\boldsymbol{r}_1)\left[-\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} + E_1^0 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\right] \tag{11.4-28}$$

称为交换项，它对于 r_1 来说是非局域的。

对于电子低能入射情况，将方程式(11.4-22)的解 $F^{\pm}(\boldsymbol{r}_1)$ 按勒让德多项式组展开[参见式(11.2-13)]：

$$F^{\pm}(\boldsymbol{r}_1)=\sum_{l=0}^{\infty}\frac{u_l^{\pm}(r_1)}{r_1}\mathrm{P}_l(\cos\theta_1) \qquad (11.4\text{-}29)$$

代回方程，并且对于方程中的 $K(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$式(11.4-28)内的$\frac{1}{r_{12}}$利用展开式式(11.4-26)，就得到 $u_l^{\pm}(r_1)$满足的径向方程

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r_1^2}u_l^{\pm}(r_1)+\left[k^2-\frac{2\mu}{\hbar^2}J(r_1)-\frac{l(l+1)}{r_1^2}\right]u_l^{\pm}(r_1)$$

$$\mp\frac{2\mu}{\hbar^2}\int_0^{\infty}K_l(r_1,r_2)u_l^{\pm}(r_2)\mathrm{d}r_2=0 \qquad (11.4\text{-}30)$$

其中

$$K_l(r_1,r_2)=\frac{4r_1r_2}{(2l+1)a_\mu^3}\mathrm{e}^{-(r_1+r_2)/a_\mu}\left[\left(-\frac{\hbar^2k^2}{2\mu}+E_1^0\right)\delta_{l0}\right.$$

$$\left.+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{r_<^l}{r_>^{l+1}}\right] \qquad (11.4\text{-}31)$$

只与径向坐标 r_1 和 r_2 有关。方程可以数字求解，以求出电子-基态氢原子弹性散射诸 l 分波的相移。在电子入射能量很低(小于 10 电子伏特)的情况下，散射振幅的分波展开式(11.2-26)收敛很快，只须考虑 $l=0,1$ 和 2 这几个分波就已足够，而且在静电交换近似下 $l=1$、2 两个分波的相移比 $l=0$ 分波的相移要小得多。对于电子-基态氢原子弹性散射，当电子入射能量 $E=8.7$ 电子伏特，微分散射截面按静电交换近似计算结果与实验数据的比较如图 11.4-4(a)所示。

对于电子高能入射情况，由于 $F^{\pm}(\boldsymbol{r}_1)\sim\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_1}$[见式(11.4-19)]，当电子入射波波矢 $\boldsymbol{k}$ 的值很大时它随 $\boldsymbol{r}_1$ 变化急剧振荡，故方程式(11.4-22)中 $\int\mathrm{d}\tau_2K(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)F^{\pm}(\boldsymbol{r}_2)$ 这一积分随电子入射能量增高(即入射波波矢 $\boldsymbol{k}$ 的值增大)而急剧减小，可以略去。在这样的情况下，方程式(11.4-22)示出：$F^+(\boldsymbol{r}_1)=F^-(\boldsymbol{r}_1)$是电子被静电势场 $J(\boldsymbol{r}_1)$散射的波函数，可以应用玻恩近似来计算微分散射截面。在§11.3 的 11.3-3 段中，已经按玻恩近似计算出高速电子-基态氢原子弹性散射的形状因子 $F(\boldsymbol{K})$式(11.3-36)和微分散射截面

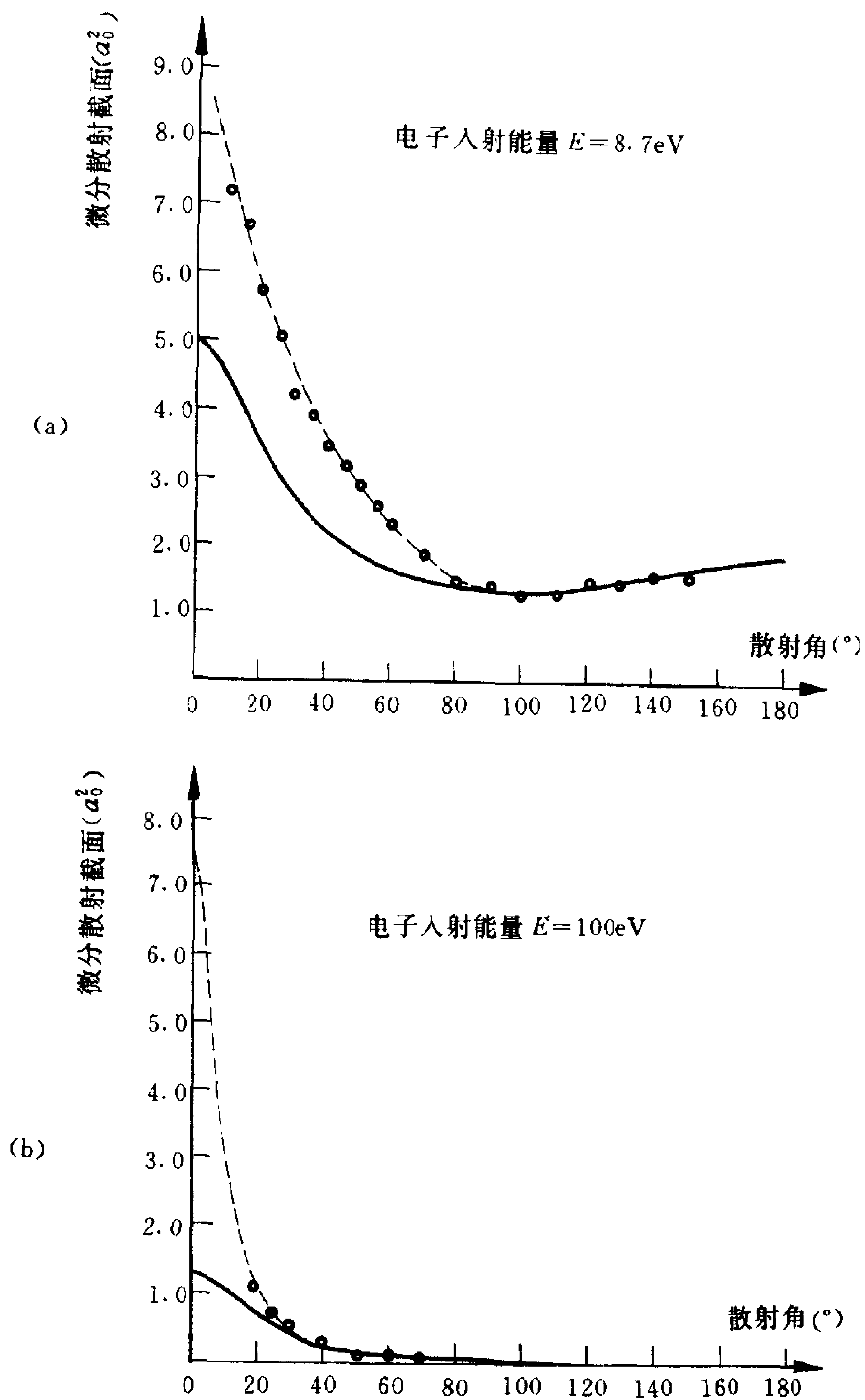


图 11.4-4　电子-氢原子弹性散射的微分截面。∘为实验数据点，—为静电交换近似理论计算结果，---为计入极化势场后理论计算结果

$\sigma(\theta)$式(11.3-37)。当电子入射能量$E=100$电子伏特,微分散射截面理论计算结果与实验数据的比较如图11.4-4(b)所示。

由图11.4-4(a)和(b)看出,在散射角θ较小的区域,微分散射截面按上述静电交换近似的理论计算结果与实验数据不符合。这主要是由于静电交换近似没有考虑氢原子在入射电子的静电场中基态波函数所发生的畸变,而它对小角度区域的散射有较重要的影响。另外,如果电子入射的能量不是太低(在非弹性散射的最低阈值10.2电子伏特以上),则原子基态与激发态之间有一定的耦合。这两个物理效应可以通过对散射势场$J(\boldsymbol{r}_1)$式(11.4-23)作修正而计入。在电子高能入射、玻恩近似适用的情况下,散射势场$J(\boldsymbol{r}_1)$可以视为微扰作用。按照定态微扰论,$J(\boldsymbol{r}_1)$式(11.4-23)又是微扰项V_d式(11.4-24)在氢原子基态下的"能量一级修正$E_1^{(1)}(\boldsymbol{r}_1)$"。计入上述两个物理效应,相当于在$J(\boldsymbol{r}_1)$式(11.4-23)中要用氢原子基态的一级近似波函数替代零级近似波函数。这按定态微扰论又相当于再计入氢原子基态下的"能量二级修正$E_1^{(2)}(\boldsymbol{r}_1)$":

$$E_1^{(2)}(\boldsymbol{r}_1)=\sum_{\substack{nlm\\E^0>0}}{}'\frac{|<\phi_{100}|V_d|\phi_{nlm}>|^2}{E_1^0-E_n^0}\qquad(11.4\text{-}32)$$

式中求和应包括氢原子的所有连续定态($E^0>0$)。将上式记为$V_{pol}(\boldsymbol{r}_1)$,称为极化(或畸变)势场,它恒为负值,故是吸引势场。用$J(\boldsymbol{r}_1)+V_{pol}(\boldsymbol{r}_1)$替代$J(\boldsymbol{r}_1)$,函数$F^{\pm}(\boldsymbol{r}_1)$满足的方程式(11.4-22)改写成

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2+J(\boldsymbol{r}_1)+V_{pol}(\boldsymbol{r}_1)\right]F^{\pm}(\boldsymbol{r}_1)\pm\int d\tau_2K(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)F^{\pm}(\boldsymbol{r}_2)$$

$$=\frac{\hbar^2k^2}{2\mu}F^{\pm}(\boldsymbol{r}_1)\qquad(11.4\text{-}33)$$

下面来确定$V_{pol}(\boldsymbol{r}_1)$。$V_{pol}(\boldsymbol{r}_1)$式(11.4-32)取决于$V_d$。$V_d$式(11.4-24)在$|\boldsymbol{r}_1|\to\infty$处,利用$\frac{1}{r_{12}}$式(11.4-26),有

$$V_d = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}$$

$$\xrightarrow[|r_1|\to\infty]{} -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}\sum_{l=0}^{\infty}\left(\frac{r_2}{r_1}\right)^l \mathrm{P}_l(\cos\theta)$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}\sum_{l=1}^{\infty}\left(\frac{r_2}{r_1}\right)^l \mathrm{P}_l(\cos\theta) \tag{11.4-34}$$

式中用到 $\mathrm{P}_0(\cos\theta)=1$。可以看出，上式中随$|\boldsymbol{r}_1|\to\infty$而减小最慢的项是 $l=1$ 的那一项，它按$\frac{1}{r_1^2}$规律随r_1 增大而减小。因而，上式有

$$V_d \underset{|r_1|\to\infty}{\sim} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{r_2\cos\theta}{r_1^2} \tag{11.4-35}$$

式中用到 $\mathrm{P}_1(\cos\theta)=\cos\theta$，$\theta$ 是 $\boldsymbol{r}_1$ 与 $\boldsymbol{r}_2$ 之间的夹角。于是，$V_{\mathrm{pol}}(\boldsymbol{r}_1)$式(11.4-32)在$|\boldsymbol{r}_1|\to\infty$处有

$$V_{\mathrm{pol}}(\boldsymbol{r}_1)\xrightarrow[|r_1|\to\infty]{} -\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2}\frac{\alpha}{2r_1^4} \tag{11.4-36}$$

式中 α 是氢原子基态的电极化率，由式(8.3-47)所示，为

$$\alpha = 2e^2 \sum_{\substack{nlm \\ E^0>0}}{}' \frac{|<\phi_{100}|\hat{z}_2|\phi_{nlm}>|^2}{E_n^0 - E_1^0}$$

$$= \frac{9}{2}(4\pi\varepsilon_0)a_\mu^3 = 7.42\times10^{-41}\ 法拉\cdot米^2 \tag{11.4-37}$$

对于 $V_{\mathrm{pol}}(\boldsymbol{r}_1)$在 $\boldsymbol{r}_1$ 的值不太大范围内的表示式，人们常采用半经验性公式

$$V_{\mathrm{pol}}(\boldsymbol{r}_1) = -\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2}\frac{\alpha}{2(r_1^2+d^2)^2} \tag{11.4-38}$$

式中参量 d 有原子半径大小的数量级，α 是原子的电极化率。

计入极化势场 $V_{\mathrm{pol}}(r_1)$以后，散射角 θ 较小范围内的微分散射截面理论计算结果与实验数据就相当一致，如图 11.4-4(a)和(b)所示。

习　题

11-1　粒子在下列中心势场中运动：

(1) $V(r)=\begin{cases}\infty, & r<R\\ 0, & r>R\end{cases}$

(2) $V(r)=\begin{cases}V_0, & r<R\\ 0, & r>R\end{cases}$

(3) $V(r)=-V_0e^{-r/R}$

(4) $V(r)=U_0\delta(r-R)$

求：(a) s 分波相移；

(b) 总散射截面；

(c) 所得结果的适用条件。

答：(1) $(a)\delta_0(k)=-kR$

(b) 由 $\sigma_{总}\simeq 4\pi[\frac{\delta_0(k)}{k}]^2_{k\to 0}$ 得 $\sigma_{总}=4\pi R^2$

(c) 适用条件： $kR\ll 1$

(2) $(a)\delta_0(k)=\mathrm{arctg}[\frac{k}{k'}\mathrm{th}k'a-ka]$， $k'=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2mV_0}$

$(b)\sigma_{总}\simeq\frac{16\pi R^2}{9}(\frac{mV_0R^2}{\hbar^2})^2\ll\pi R^2$

(c) 适用条件： $|V_0|\ll\frac{\hbar^2}{mR^2}$

(3) $(a)e^{2i\delta_0}=(\frac{\lambda}{2})^{-i2p}\frac{\Gamma(1+ip)J_{ip}(\lambda)}{\Gamma(1-ip)J_{-ip}(\lambda)}$，

式中 $\lambda=\sqrt{\frac{8mV_0R^2}{\hbar^2}}$，$p=\sqrt{\frac{8mER^2}{\hbar^2}}=2kR$

$(b)\sigma_{总}=16\pi R^2[0.577+\ln\frac{\lambda}{2}-\frac{\pi}{2}\frac{N_0(\lambda)}{J_0(\lambda)}]^2$

(c) 适用条件： $|V_0|\ll\frac{\hbar^2}{mR^2}$

(4) $(a)\delta_0$ 满足的超越方程为

$$k\mathrm{ctg}(kR+\delta_0)-k\mathrm{ctg}(kR)=\frac{2mU_0}{\hbar^2}$$

当 $ka\ll 1$ 时，则 $k\mathrm{ctg}\delta_0\approx\frac{1}{R}+\frac{2mU_0}{\hbar^2}$

(b) s 波散射截面为 $\sigma_0\approx 4\pi/(\frac{1}{R}+\frac{2mU_0}{\hbar^2})^2$

11-2 粒子受到势场 $V(r)=\frac{V_0}{r^2}$ $(V_0>0)$的散射。

(1)求各分波的相移 δ_l；

(2)在$\frac{mV_0}{\hbar^2}\ll 1$的条件下，求微分散射截面。

答：(1) $\delta_l=-\frac{\pi}{2}[\sqrt{(l+\frac{1}{2})^2+\frac{2mV_0}{\hbar^2}}-(l+\frac{1}{2})]$

(2) 在$\frac{mV_0}{\hbar^2}\ll 1$条件下，$\delta_l\simeq-\frac{\pi mV_0}{\hbar^2(2l+1)}$，$\sigma(\theta)=\frac{\pi^2 mV_0^2}{8\hbar^2 E\sin^2(\frac{\theta}{2})}$

11-3 设粒子在下列势场中散射：

(1)$V(r)=V_0e^{-\alpha r}$

(2)$V(r)=\frac{V_0}{r}e^{-\alpha r}$

(3)$V(r)=V_0e^{-\alpha^2 r^2}$

(4)$V(r)=\frac{V_0}{r^2}$

(5)$V(r)=\frac{V_0}{(r^2+d^2)^2}$

(6)$V(r)=U_0\delta(r)$

(7)$V(r)=U_0\delta(r-a)$

试应用玻恩近似法求：

(a)微分散射截面和总散射截面；

(b)总截面在粒子入射能量$E\to 0$和$E\to\infty$情况下的近似式，证实$\sigma_{总}(E)\underset{E\to\infty}{\infty}E^{-1}$；

(c)玻恩近似法的适用条件。

提示：记$K\equiv 2k\sin(\frac{\theta}{2})$，有

$$\sigma_{总}(E)=\int\sigma(\theta)\mathrm{d}\Omega=2\pi\int_0^\pi\sigma(\theta)\sin\theta\mathrm{d}\theta=\frac{\pi\hbar^2}{2\mu E}\int_0^{8\mu E/\hbar^2}\sigma(K)\mathrm{d}(K^2)$$

答：(1) (a)$\sigma(\theta)=(\frac{4\mu\alpha V_0}{\hbar^2})^2\frac{1}{(\alpha^2+K^2)^4}$

$$\sigma_{总}(E)=\frac{8\pi\mu V_0^2}{3\alpha^4\hbar^3 E}[1-\frac{1}{(1+8\mu E/\alpha^2\hbar^2)^3}]$$

(b)$\sigma_{总}(E)\underset{E\to 0}{\simeq}\frac{64\pi\mu^2V_0^2}{\alpha^6\hbar^4}$，$\sigma_{总}(E)\underset{E\to\infty}{\simeq}\frac{8\pi\mu V_0^2}{3\alpha^4\hbar^2 E}\infty E^{-1}$

(c)适用条件：$\frac{\mu|V_0|}{\alpha^2}\ll\hbar^2$ 或 $\frac{|V_0|}{\alpha}\ll\hbar v$

(2) (a)$\sigma(\theta)=(\frac{2\mu V_0}{\hbar^2})^2\frac{1}{(\alpha^2+K^2)^2}$

$$\sigma_{总}(E)=16\pi(\frac{\mu V_0}{\alpha^2\hbar^2})^2\frac{1}{1+8\mu E/\alpha^2\hbar^2}$$

(b) $\sigma_{总}(E)\underset{E\to 0}{\simeq}16\pi(\frac{\mu V_0}{\alpha^2\hbar^2})^2$

$$\sigma_{总}(E)\underset{E\to\infty}{\simeq}\frac{2\pi\mu V_0^2}{\alpha^2\hbar^2 E}\propto E^{-1}$$

(c)适用条件： $\frac{\mu|V_0|}{\alpha}\ll\hbar^2$ 或 $|V_0|\ll\hbar v$

(3) (a) $\sigma(\theta)=\frac{\pi\mu^2V_0^2}{4\alpha^6\hbar^4}e^{-K^2/2\alpha^2}$

$$\sigma_{总}(E)=\frac{\pi^2\mu V_0^2}{4\alpha^4\hbar^2 E}[1-\exp(-\frac{4\mu E}{\alpha^2\hbar^2})]$$

(b) $\sigma_{总}(E)\underset{E\to 0}{\simeq}\frac{\pi^2\mu^2V_0^2}{\alpha^6\hbar^4}$， $\sigma_{总}(E)\underset{E\to\infty}{\simeq}\frac{\pi^2\mu V_0^2}{4\alpha^4\hbar^2 E}\propto E^{-1}$

(c)适用条件： $\frac{\mu|V_0|}{\alpha^2}\ll\hbar^2$ 或 $\frac{|V_0|}{\alpha}\ll\hbar v$，当 K^2 足够大时不适用。

(4) (a) $\sigma(\theta)=(\frac{\pi\mu V_0}{\hbar^2 K})^2$， $\sigma_{总}(E)=\infty$

(c)适用条件： $\mu|V_0|\ll\hbar^2$

(5) (a) $\sigma(\theta)=(\frac{\pi V_0}{4d})^2e^{-2Kd}$

$$\sigma_{总}(E)=\frac{\pi^3\hbar^2V_0^2}{64\mu d^4E}[1-(4kd+1)\exp(-4kd)],\quad E=\frac{\hbar^2k^2}{2\mu}$$

(b) $\sigma_{总}(E)\underset{E\to\infty}{\simeq}\frac{\pi^3\hbar^2V_0^2}{64\mu d^4E}\propto E^{-1}$

(6) (a) $\sigma(\theta)=\frac{\mu^2U_0^2}{4\pi^2\hbar^4}$，各向同性

$$\sigma_{总}(E)=\frac{\mu^2U_0^2}{\pi\hbar^4}$$

(7) (a) $\sigma(\theta)=(\frac{2\mu a^2U_0}{\hbar^2})^2\frac{\sin^2(Ka)}{(Ka)^2}$

$$\sigma_{总}(E)=\frac{4\pi\mu a^2U_0^2}{\hbar^2E}\int_0^{\sqrt{8\mu a^2E/\hbar^2}}\frac{\sin^2x}{x}dx$$

(b) $\sigma_{总}(E)\underset{E\to 0}{\simeq}\frac{16\pi\mu^2a^4U_0^2}{\hbar^4}$

$$\sigma_{总}(E)\underset{E\to\infty}{\simeq}\frac{\pi\mu a^2U_0^2}{\hbar^2E}\ln\frac{8\mu a^2E}{\hbar^2}$$

(c)适用条件： $\mu a|U_0|\ll\hbar^2$ 或 $|U_0|\ll\hbar v$

11-4 高速电子对基态氢原子弹性散射，已知氢原子的形状因子由本书

式(11.3-36)所示，微分散射截面由式(11.3-37)所示。求证：

(1)总截面为

$$\sigma_{总}=\frac{\pi a_\mu^2}{3}\frac{7k^4a_\mu^4+18k^2a_\mu^2+12}{(k^2a_\mu^2+1)^3}$$

(2) $\sigma_{总}\underset{E\to\infty}{\simeq}\frac{7\pi}{3k^2}\infty E^{-1}$， $E=\frac{\hbar^2k^2}{2\mu}$

11-5 高速电子对基态氦原子弹性散射，已知氦原子基态波函数为 $\phi_0(r_1,r_2)=\frac{1}{\pi}(\frac{27}{16a_\mu})^3\mathrm{e}^{-27(r_1+r_2)/16a_\mu}$[见本书式(7.2-29)]。求证：

(1)氦原子的形状因子

$$F(K)=\frac{2}{[1+(\frac{8}{27}Ka_\mu)^2]^2},\quad K=2k\sin\frac{\theta}{2}$$

(2)微分散射截面

$$\sigma(\theta)=16(\frac{16}{27}a_\mu)^2\frac{[8+(\frac{16}{27}Ka_\mu)^2]^2}{[4+(\frac{16}{27}Ka_\mu)^2]^4}$$

(3)总截面

$$\sigma_{总}=\frac{4\pi}{3}(\frac{16}{27}a_\mu)^2\frac{7(\frac{16}{27}ka_\mu)^4+18(\frac{16}{27}ka_\mu)^2+12}{[1+(\frac{16}{27}ka_\mu)^2]^3}$$

(4) $\sigma_{总}\underset{E\to\infty}{\simeq}\frac{28\pi}{7k^2}\infty E^{-1}$， $E=\frac{\hbar^2k^2}{2\mu}$

11-6 高速电子对基态氢原子弹性散射，入射电子在氢原子内受到静电直接作用的势能 $J(r)$ 由本书式(11.4-23)和式(11.4-27)所示。现在讨论高速电子对基态氦原子弹性散射。

(1)求入射电子在氦原子内所受到静电直接作用的势能 $J(r)$ 表示式；

(2)利用本书式(11.4-38)，取 $\alpha=1.38(4\pi\varepsilon_0)a_\mu^3$、$d=1.0a_\mu$，求极化势能 $V_{pol}(r)$；

(3)设电子入射能量为500eV，应用玻恩近似法求电子对势场 $J(r)+V_{pol}(r)$ 散射的微分散射截面表示式。

答：(1) $J(r)=-\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0}(\frac{Z^*}{a_\mu}+\frac{1}{r})\mathrm{e}^{-2Z^*r/a_\mu}$， $Z^*=\frac{27}{16}$

(3) $\sigma(\theta)=|4a_\mu\frac{8Z^{*2}+K^2a_\mu^2}{(4Z^{*2}+K^2a_\mu^2)^2}+\frac{\alpha}{8(4\pi\varepsilon_0)a_\mu d}\mathrm{e}^{-Kd}|^2$

11-7 求两个未极化电子低能库仑散射的微分散射截面。

答：$\sigma(\theta)=(-\frac{\zeta}{2k})^2[\frac{1}{\sin^4(\frac{\theta}{2})}+\frac{1}{\cos^4(\frac{\theta}{2})}-\frac{\cos(2\zeta\ln\tan\frac{\theta}{2})}{\sin^2(\frac{\theta}{2})\cos^2(\frac{\theta}{2})}]$

11-8　质量为 m、自旋 $s=\frac{1}{2}$、能量为 E 的两个全同粒子从相反方向入射，发生弹性散射。设两个粒子之间作用势能为 $V(r)=\frac{V_0}{r}e^{-\alpha r}$，两个粒子均未极化。

(1)设粒子入射能量很高，试应用玻恩近似法求微分散射截面；

(2)设在 θ 和 $\pi-\theta$ 方向同时测定两个出射粒子，求它们处于自旋三重态 $(S=1)$ 的几率，以及两个粒子自旋都向上的几率；

(3)讨论玻恩近似法的适用条件。

答：(1) $\sigma(\theta)=(\frac{2\mu V_0}{\hbar^2})^2\frac{1}{(\alpha^2+K^2)^2}\simeq(\frac{2\mu V_0}{\hbar^2})^2\frac{1}{K^4}$

$$=\frac{V_0^2}{64E^2}\frac{1}{\sin^4(\frac{\theta}{2})}$$

(2)两粒子处于自旋单态，　$\sigma_S(\theta)=\frac{V_0^2}{4E^2\sin^4\theta}$

两粒子处于自旋三重态，　$\sigma_A(\theta)=V_0^2\cos^2\theta/4E^2\sin^4\theta$

两粒子均未极化，$\sigma(\theta)=\frac{3}{4}\sigma_A(\theta)+\frac{1}{4}\sigma_S(\theta)=\frac{V_0^2(1+3\cos^2\theta)}{16E^2\sin^4\theta}$

$P(S=0)=\frac{1}{4}\sigma_S(\theta)/\sigma(\theta)=1/(1+3\cos^2\theta)$

$P(S=1)=\frac{3}{4}\sigma_A(\theta)/\sigma(\theta)=3\cos^2\theta/(1+3\cos^2\theta)$

$P(\uparrow\uparrow)=\frac{1}{3}P(S=1)=\cos^2\theta/(1+3\cos^2\theta)$

(3)玻恩近似法适用条件：　$E\gg\frac{mV_0^2}{2\hbar^2}$

附录1　常用物理学常数

普朗克常数	h	6.6260755×10^{-34}Js
	$\hbar=\frac{h}{2\pi}$	1.05457266×10^{-34}Js
真空中光速	c	2.99792458×10^{8}ms^{-1}
基本电荷	e	1.60217733×10^{-19}C
真空介电常数	ε_0	$8.854187818\times10^{-12}$Fm^{-1}
真空磁导率	$\mu_0=\frac{1}{\varepsilon_0c^2}$	$4\pi\times10^{-7}$Hm^{-1}
精细结构常数	$\alpha=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c}$	7.29735308×10^{-3}
阿伏伽德罗常数	N_0 或 N_A	6.0221367×10^{23}mol^{-1}
玻尔兹曼常数	k 或 k_B	1.380658×10^{-23}JK^{-1}
原子质量单位	$u=\frac{1}{12}M_{12_C}$	1.6605402×10^{-27}kg
电子静质量	m 或 m_e	9.1093897×10^{-31}kg $=5.4857990\times10^{-4}$u
电子荷质比	$-e/m$	-1.75881962×10^{11}Ckg^{-1}
质子静质量	M_p	1.6726231×10^{-27}kg $=1.0072765$u
中子静质量	M_n	1.6749286×10^{-27}kg $=1.0086649$u
质子-电子质量比	M_p/m	1836.152701
电子康普顿波长	$\lambda_c=\frac{h}{mc}$	2.42631058×10^{-12}m
玻尔半径	$a_0=\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}$	$0.529177249\times10^{-10}$m
氢原子电离能	$I_H=\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0a_0}=\frac{1}{2}\alpha^2mc^2$	2.1798741×10^{-18}J $=13.605698$eV

里德伯常数	$R_\infty=\frac{me^4}{64\pi^3\varepsilon_0^2\hbar^3c}=\frac{\alpha}{4\pi a_0}$	$1.0973731534\times10^{7}\mathrm{m}^{-1}$
玻尔磁子	$\mu_B=\frac{e\hbar}{2m}$	$9.2740154\times10^{-24}\mathrm{JT}^{-1}$
核磁子	$\mu_N=\frac{e\hbar}{2M_p}$	$5.0507866\times10^{-27}\mathrm{JT}^{-1}$

附录 2 单位换算

$1Å = 10^{-10}m = 10^{-8}cm$

$\lambda(Å) \times \tilde{\nu}(cm^{-1}) = 10^8$（由 $\lambda\tilde{\nu} = 1$）

$a_0 = 5.29177 \times 10^{-11}m = 0.529177Å$

$a_0^2 = 2.80029 \times 10^{-21}m^2$，　　$\pi a_0^2 = 8.79736 \times 10^{-21}m^2$

1 电子质量(m_e) $= 0.510999MeV/c^2$

1 质子质量(M_p) $= 938.272MeV/c^2$

$1J = 10^7erg = 0.2390cal = 6.24151 \times 10^{18}eV$

$1cal = 4.1841J = 2.6115 \times 10^{19}eV$

$1eV = 1.60218 \times 10^{-19}J = 1.60218 \times 10^{-12}erg$

1 原子质量单位(u) $= \frac{1}{12}M_{^{12}C} = 1.66054 \times 10^{-27}kg$

$= 931.494MeV/c^2$

1u 相当于能量：$931.494MeV = 1.49242 \times 10^{-10}J$

1eV 相当于

频率：$2.41799 \times 10^{14}Hz$（由 $E = h\nu$）

波长：$1.23984 \times 10^{-6}m = 12398.4Å$（由 $E = hc/\lambda$）

波数：$8.06554 \times 10^5m^{-1} = 8065.54cm^{-1}$（由 $E = hc\tilde{\nu}$）

温度：1.16045×10^4K（由 $E = k_BT$）

$1cm^{-1}$相当于

能量：$1.23984 \times 10^{-4}eV$

频率：$2.99793 \times 10^{10}Hz$

$k_BT = 8.61739 \times 10^{-5}eV$（当 $T = 1K$）

$hc = 1.23984 \times 10^{-6}eV \cdot m = 12398.4eV \cdot Å$

$\hbar c = 1.97327 \times 10^{-7}eV \cdot m = 1973.27eV \cdot Å$

$R_\infty hc = 13.6057eV = 2.17987 \times 10^{-18}J$

$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} = 1.43997 \times 10^{-9}eV \cdot m$

主要参考书目

1. 褚圣麟编．原子物理学．北京：高等教育出版社，1979 年
2. 杨福家著．原子物理学．上海：上海科学技术出版社，1985 年
3. 胡镜寰、王忠烈、刘玉华编．原子物理学．北京：北京师范大学出版社，1989 年
4. 曾谨言著．量子力学．卷 I．北京：科学出版社，1995 年
5. 周世勋编．量子力学教程．北京：人民教育出版社，1979 年
6. 蔡建华编．量子力学．上册．北京：人民教育出版社，1980 年
7. Dirac P. A. M. *The Principles of Quantum Mechanics*. 4th edn. Oxford: Oxford University Press, 1958
8. Bransden B. H. and Joachain C. J. *Physics of Atoms and Molecules*. London: Longman, 1983
9. Haken H. and Wolf H. C. *Atomic and Quantum Physics*. Berlin: Springer-Verlag, 1987
10. Cohen-Tannoudji C., Diu B. and LaloëF. *Quantum Mechanics*. Vol. I . II . New York: John Wiley and Sons, 1977

□□